

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175810

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

---

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
C01B 31/04  
H01M 4/02  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 2001-291377 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 25.09.2001 (72)Inventor : NARUTO TOSHIYA

---

(30)Priority

Priority number : 2000292466 Priority date : 26.09.2000 Priority country : JP

---

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ANODE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve adhesive capability of a coating film intensity of a negative-pole active material layer to a collector, and to prevent aggravation of cycle characteristics, accompanying exfoliation of the collector and the active material.

**SOLUTION:** When the lithium secondary battery element, which has a cathode, an anode, and the electrolyte, is contained in a case, a carbon nature substance of a scaly-piece-like shape and a spherical substance, which have a prescribed aspect ratio, are made to exist in the anode.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The lithium secondary battery with which said negative electrode is characterized by an aspect ratio containing the scale-like carbon nature matter and spherical matter of 1.1–2.9 in the lithium secondary battery which comes to contain in a case the lithium secondary battery element which has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte.

[Claim 2] The lithium secondary battery with which said negative electrode is characterized by containing the scale-like carbon nature matter and the spherical matter in the lithium secondary battery which comes to contain the lithium secondary battery element which has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte in the case where it has configuration variability.

[Claim 3] The lithium secondary battery according to claim 2 whose aspect ratios of 1.1–6.0, and the spherical matter the aspect ratio of the scale-like carbon nature matter is 1.0–1.5.

[Claim 4] The lithium secondary battery according to claim 2 or 3 whose aspect ratios of the scale-like carbon nature matter are 1.1–2.9.

[Claim 5] The lithium secondary battery according to claim 1 to 4 whose mean particle diameter of the spherical matter is 2/3 or less [ of the mean particle diameter of the scale-like carbon nature matter ].

[Claim 6] Claim 1 whose spherical matter is ball coal history matter thru/or the lithium secondary battery of any one publication of five.

[Claim 7] Claim 1 whose scale-like carbon nature matter is the graphite system carbonaceous object by which surface [ at least / a part of ] was covered with amorphous corks thru/or the lithium secondary battery of any one publication of six.

[Claim 8] Claim 1 whose weight ratio of the spherical matter to the scale-like carbon nature matter is 10 – 70% thru/or the lithium secondary battery of any one publication of seven.

[Claim 9] Claim 1 whose scale-like carbon nature matter is a scale-like graphite and whose spherical matter is a spherical graphite thru/or the lithium secondary battery of any one publication of eight.

[Claim 10] The lithium secondary battery according to claim 9 whose spherical graphite is a meso carbon micro bead.

[Claim 11] The lithium secondary battery according to claim 9 or 10 which amorphous corks come to cover on a part of front face [ at least ] of a scale-like graphite.

[Claim 12] Claim 1 which has the electrolyte of a non-fluidity between a positive electrode and a negative electrode thru/or the lithium secondary battery of any one publication of 11.

[Claim 13] Claim 2 which the case where it has configuration variability becomes from the laminate film which comes to prepare a resin layer in both sides of a gas barrier layer thru/or the lithium secondary battery of any one publication of 12.

[Claim 14] Claim 2 which comes to carry out reduced pressure enclosure of the lithium secondary battery element at a case thru/or the lithium secondary battery of any one publication of 13.

[Claim 15] Claim 1 more than whose 60 volume % of said nonaqueous solvent is the high-boiling point solvent of 150 degrees C or more of boiling points including the electrolytic solution with which an electrolyte comes to dissolve lithium salt in a nonaqueous solvent thru/or the lithium secondary battery of any one publication of 14.

[Claim 16] The lithium secondary battery containing at least one sort chosen from the group which a high-boiling point solvent becomes from propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone according to claim 15.

[Claim 17] The negative electrode for lithium secondary batteries characterized by an aspect ratio containing the scale-like carbon nature matter and spherical matter of 1.1-2.9.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a lithium secondary battery.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The miniaturization of various devices, such as camcorder/movie equipment, audio equipment, a pocket mold computer, and a cellular phone, and lightweight-ization are progressing, and the request of high-performance-izing to the cell as a power source of these devices is increasing. Development of the lithium secondary battery especially which can realize the high voltage and a high energy consistency prospers.

[0003] As an active material used for the negative electrode of a lithium secondary battery, using scale-like carbon nature matter, such as a scale-like graphite, is known. The scale-like carbon nature matter is an outstanding negative-electrode active material which generation of a lithium dendrite is controlled compared with the case where a lithium metal is used for a negative electrode, and can secure a high capacity and high safety. When the scale-like carbon nature matter is used, a lithium is intercalated between the layers of the carbonaceous layer structure. Moreover, such an electrode usually comes to form the active material layer containing an active material on a charge collector.

[0004] On the other hand, the lithium secondary battery element (in this specification, this may only be hereafter called a "lithium secondary battery element" or "cell element") which has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte is replaced with the conventional metal can, and containing in the case made from a laminate film where it has the configuration variability which comes to carry out a laminating to a metal layer and a resin layer is proposed in recent years. Since such laminate films are a thin shape and a light weight more, processing is not only easier than the conventional metal can, but they can raise more the volume energy density and weight energy density of the whole cell.

**[0005]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to examination of this invention persons, when the above scale-like carbon nature matter was used for an electrode, the reinforcement of an active material layer was weak and it became clear that an adhesive property was also inferior. That is, if charge and discharge are repeated when the scale-like carbon nature matter carries out expansion contraction at the time of charge and discharge, when an active material layer finally separates from a charge collector, the property of a lithium secondary battery will deteriorate greatly.

[0006] Property degradation of the lithium secondary battery by the lack of on the strength of the above-mentioned active material layer and an adhesive property being inferior poses a problem,

especially when using the case where it has configuration variability, as a case which contains a lithium secondary battery element. That is, when containing a cell element to a metal can, since the whole cell element is pushed against the metal can, even if the reinforcement of an active material layer or the adhesive property over external force not only do not pose so big a problem, but [ since the reinforcement of the metal can itself is large, ] the active material of an electrode carries out expansion contraction in connection with charge and discharge, the effect which it has on an active material layer is small. On the other hand, when the case where it has configuration variability is used, since the force of an active material layer not only tends to be destroying by external force, but pressing down the whole cell element in a case is also weak, the effect which the repeat of expansion contraction of an active material has on the adhesive property of the endurance of an active material layer itself, an active material layer, and a charge collector is large.

[0007] Therefore, although the above-mentioned trouble by using the scale-like carbon nature matter for an electrode has a bad influence on the cycle property of a lithium secondary battery, when especially a cell element is contained in the case where it has configuration variability, especially these troubles are actualized. The purpose of this invention is to obtain the lithium secondary battery which has the negative electrode which has sufficient active material reinforcement and a sufficient adhesive property, and when it contains in the case where it has a configuration adjustable family name especially, it is to obtain the lithium secondary battery which has the negative electrode which has sufficient active material reinforcement and a sufficient adhesive property.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person may solve a trouble, as a result of inquiring wholeheartedly, the reinforcement of the active material layer using the scale-like carbon nature matter, and adhesive lack In the lithium secondary battery which contained that it was solvable by making the spherical matter exist in an active material layer in the header and the case where it has configuration variability for a lithium secondary battery element especially Header this invention was completed for the effectiveness by making the spherical matter exist in an active material layer being demonstrated notably.

[0009] That is, the summary of this invention consists in following the (1) – (17).

(1) The lithium secondary battery with which said negative electrode is characterized by an aspect ratio containing the scale-like carbon nature matter and spherical matter of 1.1–2.9 in the lithium secondary battery which comes to contain in a case the lithium secondary battery element which has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte.

(2) The lithium secondary battery with which said negative electrode is characterized by containing the scale-like carbon nature matter and the spherical matter in the lithium secondary battery which comes to contain the lithium secondary battery element which has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte in the case where it has configuration variability.

(3) A lithium secondary battery given in (2) whose aspect ratios of 1.1–6.0, and the spherical matter the aspect ratio of the scale-like carbon nature matter is 1.0–1.5.

(4) A lithium secondary battery given in (2) whose aspect ratios of the scale-like carbon nature matter are 1.1–2.9, or (3).

(5) A lithium secondary battery given in either [ whose mean particle diameter of the spherical matter is 2/3 or less / of the mean particle diameter of the scale-like carbon nature matter ] (1) thru/or (4).

(6) The lithium secondary battery of any one publication of (1) whose spherical matter is ball coal history matter thru/or the (5).

(7) The lithium secondary battery of any one publication of (1) whose scale-like carbon nature matter is the graphite system carbonaceous object by which surface [ at least / a part of ] was

covered with amorphous corks thru/or the (6).

(8) The lithium secondary battery of any one publication of (1) whose weight ratio of the spherical matter to the scale-like carbon nature matter is 10 – 70% thru/or the (7).

(9) The lithium secondary battery of any one publication of (1) whose scale-like carbon nature matter is a scale-like graphite and whose spherical matter is a spherical graphite thru/or the (8).

(10) A lithium secondary battery given in (9) whose a spherical graphite is a meso carbon micro bead.

(11) A lithium secondary battery given in (9) which amorphous corks come to cover on a part of front face [ at least ] of a scale-like graphite, or (10).

(12) The lithium secondary battery of any one publication of (1) which has the electrolyte of a non-fluidity between a positive electrode and a negative electrode thru/or the (11).

(13) The lithium secondary battery of any one publication of (2) which the case where it has configuration variability becomes from the laminate film which comes to prepare a resin layer in both sides of a gas barrier layer thru/or the (12).

(14) The lithium secondary battery of any one publication of (2) which comes to carry out reduced pressure enclosure of the lithium secondary battery element at a case thru/or the (13).

(15) The lithium secondary battery of any one publication of (1) more than whose 60 volume % of said nonaqueous solvent is the high-boiling point solvent of 150 degrees C or more of boiling points including the electrolytic solution with which an electrolyte comes to dissolve lithium salt in a nonaqueous solvent thru/or the (14).

(16) A lithium secondary battery given in (15) containing at least one sort chosen from the group which a high-boiling point solvent becomes from propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone.

(17) The negative electrode for lithium secondary batteries characterized by an aspect ratio containing the scale-like carbon nature matter and spherical matter of 1.1–2.9.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The lithium secondary battery of this invention has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte. One of the descriptions of this invention is in making the scale-like carbon nature matter and the spherical matter live together in the above-mentioned negative electrode. Since the configuration is usually plate-like as below-mentioned, it is easy to carry out orientation of the scale-like carbon nature matter in a negative-electrode active material layer in the direction perpendicular to the direction of negative-electrode thickness. Therefore, the negative electrode containing the scale-like carbon nature matter has the problem of being easy to peel in the direction of negative-electrode thickness. Therefore, if the spherical matter is made to contain further in a negative electrode, since the above-mentioned orientation will be controlled, the reinforcement of a negative-electrode active material layer and an adhesive property become strong. The scale-like carbon nature matter is an ingredient useful as a negative-electrode ingredient of a lithium secondary battery with a high capacity. The scale-like carbon nature matter has shape anisotropy, and the configuration is usually plate-like. And the aspect ratio (ratio of the diameter of the longest and the diameter of the shortest) of the description is larger than 1. Here, the diameter of the longest and the diameter of the shortest can be measured in SEM (Scanning Electron Microscope).

[0011] As for the scale-like carbon nature matter used for the invention in this application, it is desirable to make an aspect ratio into the predetermined range. Here, the upper limit of an aspect ratio is usually 2.8 or less especially preferably 2.9 or less more preferably 3.0 or less 6.0 or less. When an aspect ratio is large, orientation of the scale-like carbon nature matter can be carried out by the scale-like carbon nature matter's carrying out orientation in a negative electrode, and making an aspect ratio below into the above-mentioned numeric value, although there is an inclination for

the BESARU side of the scale-like carbon nature matter to turn to in the direction of negative-electrode thickness, and for an edge side to turn to the direction of thickness and perpendicular direction of a negative electrode so that said edge side may be suitable in the direction of thickness of a negative electrode. Since the scale-like carbon nature matter performs occlusion emission of a lithium ion in the edge side, if said edge side is turned in the direction of thickness, it can perform occlusion emission of a lithium ion efficiently. Moreover, since the zigzag coefficient of a negative electrode can be lowered by making an aspect ratio below into the above-mentioned numeric value, although the high capacity which is the advantage of the scale-like carbon nature matter is maintained, occlusion emission of a lithium can be performed still more efficiently. On the other hand, the minimum of an aspect ratio is usually [ 1.1 or more ] 1.5 or more preferably 1.2 or more. Since an industry top is difficult, as for setting the aspect ratio of the scale-like carbon nature matter to 1.0, it is desirable to carry out to beyond the above-mentioned numeric value in consideration of productive efficiency.

[0012] As an approach of controlling an aspect ratio, the approach of performing conglobation processing, for example can be mentioned. About the detail of conglobation processing, it mentions later. The mean particle diameter of the scale-like carbon nature matter is 5 micrometers or more preferably, and is usually 45 micrometers or less usually 25 micrometers or less still more preferably 35 micrometers or less preferably 1 micrometers or more. It becomes difficult for irreversible capacity to increase, when mean particle diameter is too small, for cell capacity to fall, for the thickness of an active material layer to be restricted on the other hand, if too large, and to make a uniform active material layer form on a base material.

[0013] As such scale-like carbon nature matter, although various kinds of carbonaceous objects, such as corks and a carbonaceous object of a graphite system, can be illustrated, it is the point that capacity is large and a graphite system carbonaceous object ingredient is desirable. As a graphite system carbonaceous object ingredient (it may be hereafter called a graphite ingredient for short), carbon fibers, such as graphite powder, such as a graphitization article of conductive carbon black, such as acetylene black and KETCHIEN black, an artificial graphite, and a natural graphite, and a refined material of those, and a vapor growth carbon fiber, are mentioned. Although anything is sufficient if it is such a graphite ingredient, it is the graphite of the shape of a scale which consists of a natural graphite etc. preferably. Moreover, the graphite ingredient which has the predetermined relation of particle size and specific surface area as shown in following (I) – (IV), the Raman R value of a specific numerical range, half-value width, etc. is more desirable.

(I) When the value of the particle size of Y ( $m^2/g$ ) and fine particles is set to X (micrometer) for the value of the specific surface area measured with the BET adsorption method (nitrogen gas adsorption), the graphite ingredient in the field expressed with  $1 \leq X \leq 45$ ,  $0.1 \leq Y \leq 25$ , and  $Y \leq axb$  (however,  $a = 52$ ,  $b = -0.6$ ) is desirable. In addition, a laser diffraction method, an electric resistance type method, the particle-size direct valuation method by processing of the photograph image of a CCD high sensitivity camera, etc. can be used for measurement of the magnitude of a particle. Moreover, the BET adsorption method by gas molecular adsorption, an organic molecular adsorption method, and an organic solvent adsorption process can be used for measurement of specific surface area.

(II) The graphite ingredient whose R values ( $=IB/IA$ ) in Raman spectrum analysis are 0.15 or less and further 0.07 especially or less 0.2 or less [ 0.001 or more ] is desirable.

(III) In the above-mentioned Raman spectrum analysis, the graphite ingredient whose magnitude of  $\Delta v$  value which is the full width at half maximum which exists in  $1570\text{--}1620\text{cm}^{-1}$  is  $14\text{--}22\text{cm}^{-1}$  is desirable.

(IV) It is desirable that  $3.38\text{\AA}$  or less of spacings d002 of the field by the X diffraction (002) is especially  $3.36\text{\AA}$  or less. Moreover, the graphite ingredient whose magnitude ( $L_c$ ) of the microcrystal

of the direction of a c-axis is 1000A or less is desirable.

[0014] The following can be mentioned as a more detailed example of the graphite ingredient which can be used by this invention. Moreover, these high grade refined materials are sufficient.

(1) The natural graphite and artificial graphite of high crystallinity.

(2) The reheat processing article of a natural graphite, an artificial graphite, or expanded graphite.

(3) A graphite with the above (1) generated by performing graphitization from the organic substance raw material in which graphitization as shown in following (a) and (b) is possible, and the engine performance equivalent to (2).

[0015] (a) 1 chosen from a coal-tar pitch, coal system heavy oil, ordinary pressure residual oil, petroleum system heavy oil, aromatic hydrocarbon, a nitrogen content ring compound, a sulfur content ring compound, polyphenylene, a polyvinyl chloride, polyvinyl alcohol, a polyacrylonitrile, a polyvinyl butyral, naturally-occurring polymers, polyphenylene sulfide, polyphenylene oxide, furfuryl alcohol resin, phenol-formaldehyde resin, and imide resin What graphitized the organic substance beyond a seed with 2500-degree-C or more burning temperature of 3200 degrees C or less.

[0016] The organic substance which can graphitize the above (a) (b) A lithium, beryllium, boron, Magnesium, aluminum, silicon, a potassium, calcium, titanium, Vanadium, chromium, manganese, copper, zinc, nickel, platinum, palladium, cobalt, a ruthenium, tin, lead, iron, germanium, a zirconium, molybdenum, silver, barium, a tantalum, a tungsten, and a rhenium -- since -- it is chosen -- at least under catalyst existence, such as fine particles more than a kind, or a thin film It is what was graphitized 400 degrees C or more 2500 degrees C or less by calcinating below 1000 degrees C or more 2000 degrees C more preferably.

(4) The graphite which can store the numeric value acquired from the particle-size measurement which the ingredient after baking has by carrying out re-baking processing of those ingredients anew at 2000-degree-C or more temperature of 3200 degrees C or less although the result of particle-size measurement of a graphite ingredient and Raman spectroscopic analysis is the graphite ingredient which does not have the numeric value of fixed within the limits of the request which can expect the rate-proof property over the charge and discharge of a high negative-electrode capacity or a high speed, and Raman spectroscopic analysis in the fixed range of desired.

(5) Although the result of the specific-surface-area measurement by the BET adsorption method (nitrogen gas adsorption) of a graphite ingredient and Raman spectroscopic analysis is the graphite ingredient which does not have the numeric value of fixed within the limits of the request which can expect the rate-proof property over the charge and discharge of a high negative-electrode capacity or a high speed The graphite which can store the numeric value acquired from the specific-surface-area measurement which the ingredient after baking has by carrying out re-baking processing of those ingredients anew at 2000-degree-C or more temperature of 3200 degrees C or less, and Raman spectroscopic analysis in the fixed range of desired.

[0017] in this invention, as mentioned above, in order to control the orientation of the scale-like carbon nature matter in the inside of a negative electrode, and to turn the edge side of the scale-like carbon nature matter in the direction of negative-electrode thickness and to raise the zigzag coefficient of a negative electrode, it is desirable to boil the predetermined range and to carry out the aspect ratio of the scale-like carbon nature matter. The scale-like carbon nature matter with such an aspect ratio can be obtained by carrying out conglobation processing of the large scale-like carbon nature matter of an aspect ratio. Conglobation processing is performed by shaving off the angle of the scale-like carbon nature matter before processing. If an angle is shaved off, the configuration of the scale-like carbon nature matter will approach in the shape of a Rugby ball, and an aspect ratio will become small. If the above-mentioned processing is furthermore advanced, the configuration of the scale-like carbon nature matter can approach a globular form, and can make an aspect ratio still smaller.

[0018] Conglobation processing is usually performed by grinding the scale-like carbon nature matter before processing. Grinding is classified according to the class of force join the matter, and processing, is divided roughly into four, the force (impulse force) struck and broken as a class of force, the force (compressive force) to crush, the force (grinding force) to mash, and the force (shearing force) to shave off, and is divided roughly into two, the bulk crushing which makes the crack generate and spread inside \*\* and a particle as processing, and the surface grinding cutting off a particle front face. Bulk crushing advances according to impulse force, compressive force, and shearing force, and surface grinding advances according to the grinding force and shearing force. Grinding is the processing with which the class of force applied to the object ground [ these ] and processing were combined by various ratios. As for conglobation processing of this invention, it is desirable to be carried out focusing on the surface grinding using the grinding force and shearing force.

[0019] Although it is important that surface grinding is performed in order to smooth out the edge of the scale-like carbon nature matter and to introduce a radius of circle into particle shape, for that, selection of the equipment class which processes, and ascertaining of the grindability force which that equipment has are important. It is that are selecting an equipment class and the latter uses the limitation (grinding limitation) of the grinding force which exists for every equipment model according to the class of grinding force of giving the former to a ground object. In addition, a grinding limitation is the lowest marginal field as particle diameter to which the thing of the field of particle diameter is pointed out and bulk crushing advances. That is, since particle diameter becomes small, a probability of collision falls and the self-weight of a particle also becomes small, it is the thing of the particle diameter field where big stress will not be generated in even if it collides, and bulk crushing will not advance. In this field, surface grinding comes to be performed instead of bulk crushing.

[0020] It is clear that the equipment to which grinding advances according to shearing force is effective as an equipment class which can perform surface grinding at examination of artificers. As such equipment, the equipment which uses grinding media, such as a ball mill, and a vibration mill, a medium stirrer mill, can be mentioned, for example. From the model which can use these grinding media, it is thought that the grinding force and grinding based on \*\*\*\*\* are performed, and grinding which takes an angle can be performed. It is desirable like [ wet grinding ] dry grinding. If a concrete device name is mentioned as an example, the vibration mill by CHUO KAKOHKI [ CO., LTD. ] CO., LTD., a ball mill and the mechano mill by the Okada elaborate Company, the medium stirrer mill the dry type and both for wet, etc. are mentioned. [ by Kurimoto /, Ltd. /, Ltd. ] Moreover, the equipment added to a processing object also has the compressive force resulting from the speed difference of the container and taper which rotate because a processing object passes through between the tapers attached in the interior of the rotating container and a container, for example, and desirable shearing force as equipment which advances surface grinding. It is thought that these equipments are roundish of improvement in the restoration nature of fine particles, and they were able to make the particle roundish since shearing force was equipment added strongly, although it is equipment for compound-izing two or more sorts of fine particles, and performing surface treatment of fine particles originally. If a concrete device name is mentioned as an example, the theta composer by TOKUJU [ CO., LTD. ] CO., LTD., the mechano fusion system by Hosokawa Micron [ CORP. ] CORP., etc. are mentioned.

[0021] As scale-like carbon nature matter, when graphite system carbonaceous objects, such as a scale-like graphite, are used, it is desirable to cover a part of the front face [ at least ] with amorphous carbonaceous (especially corks) (a part of such a front face [ at least ] may call for short the graphite system carbonaceous object covered with amorphous corks a carbon covering graphite system carbonaceous object hereafter). The lithium rechargeable battery which used the carbon covering graphite system carbonaceous object for the negative electrode has the advantage

which is excellent in a rate property and a cycle property compared with the lithium rechargeable battery which used for the negative electrode the graphite system carbonaceous object which does not cover. This carbon covering graphite system carbonaceous object is covered with the organic substance which can carbonize a graphite system carbonaceous object, is carbonized by calcinating that covering object, can be generated by grinding a carbonization object if needed, and has the property which emits [ occlusion and ] a lithium ion.

[0022] This carbon covering graphite system carbonaceous object is the particle of the carbonaceous object which usually has the (c) property from the following (a).

(a) The value of the spacing d002 of the field searched for from an X diffraction (002) should have 3.35A or more value of 3.39A or less.

(b) It is more than the R value of the graphite system carbonaceous object before the R value calculated from Raman spectrum analysis being 0.5 or less [ 0.2 or more ] still more preferably 1.0 or less [ 0.15 or more ], especially the above-mentioned R value covering. the time of in addition setting to IB reinforcement of the peak which exists the reinforcement of the peak which exists in the range of 1570–1620cm<sup>-1</sup> in IA and the range of 1350–1370cm<sup>-1</sup> with an R value in the Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light with a wavelength of 5145A -- the ratio -- IB/IA is expressed. Hereafter, unless it mentions specially, an R value means homonymy.

(c) Below 13m<sup>2</sup>/g, more preferably, the specific surface area measured using the BET adsorption method by nitrogen gas adsorption is below 5m<sup>2</sup>/g still more preferably, and be more than 0.1m<sup>2</sup>/g below 10m<sup>2</sup>/g.

[0023] Various kinds of organic substance with which carbonization advances by the organic substance with which carbonization advances by the liquid phase, or solid phase as the organic substance used in order to form the coat of a carbon covering graphite system carbonaceous object can be illustrated. As the organic substance with which carbonization advances by the liquid phase, petroleum system heavy oil, such as ethylene tar division-into-equal-parts solution system heavy oil which carries out a byproduct, is mentioned at the time of pyrolyses, such as direct-current system heavy oil, such as ordinary pressure residual oil and reduced pressure residual oil, a crude oil, and naphtha, outside coal system heavy oil, such as a coal-tar pitch containing from a soft pitch to a hard pitch, and a pyrolysis oil. Furthermore, polyphenyls, such as alicycle group hydrocarbons, such as sulfur content ring compounds, such as nitrogen content ring compounds, such as aromatic hydrocarbon, such as an acenaphthylene, deca cyclene, and an anthracene, phenazine, and an acridine, and a thiophene, and adamantane, a biphenyl, and a terphenyl, etc. are mentioned. Moreover, as the organic substance with which carbonization advances by solid phase, thermosetting resin, such as thermoplastics, such as naturally-occurring polymers, such as a cellulose and a saccharide, polyphenylene sulfide, and polyphenylene oxide, furfuryl alcohol resin (furan resin), phenol-formaldehyde resin, and imide resin, etc. is mentioned. Of course, these organic substance can use two or more sorts together.

[0024] In order to obtain a carbon covering graphite system carbonaceous object, it is advantageous to use the organic substance with which carbonization progresses by the liquid phase. in addition, coats are corks -- for example, (a) TEM photograph -- or the thing for which the X diffraction peak of the graphite system carbon matter before covering is deducted from the peak of the X diffraction after (b) covering -- or it can check easily by measuring the coat which remained after dissolving the graphite system carbon matter with (c) Simon reagent (silver-chromate-sulfuric acid) by well-known approaches (TEM, an X diffraction, Raman spectroscopic analysis, etc.).

[0025] 900 degrees C or more 1000 degrees C or more can be more preferably obtained especially preferably 1100 degrees C or more and by on the other hand usually calcinating 2800 degrees C or less below 1500 degrees C preferably usually preferably [ a carbon covering graphite system carbonaceous object mixes the above-mentioned organic substance and a graphite ingredient, and ]

700 degrees C or more. Although what is necessary is just to choose suitably according to the engine performance for which it asks in a carbon covering graphite system carbonaceous object, if the above-mentioned temperature requirement has a too low burning temperature, its baking of said organic substance may be inadequate, and it may become inadequate [ the conductivity of a carbon covering graphite system carbonaceous object ]. On the other hand, if burning temperature is too high, the surface treatment effectiveness of a carbon covering graphite system carbonaceous object may become inadequate.

[0026] A carbon covering graphite system carbonaceous object can obtain the particle which usually has the mean particle diameter of 1-100 micrometers and further 5-50 micrometers. By presenting grinding processing further if needed, these particles can obtain the carbon covering graphite system carbonaceous object which has the particle size for which it asks. the case where the presentation of a carbon covering graphite system carbonaceous object makes the sum total of said graphite system carbonaceous object and said organic substance 100 % of the weight -- the rate of the organic substance -- usually -- 50 or less % of the weight -- desirable -- 25 or less % of the weight -- more -- desirable -- 10 or less % of the weight -- especially -- desirable -- 8 or less % of the weight -- on the other hand -- usually -- it takes for 5 % of the weight or more 2% of the weight or more preferably 1% of the weight or more. When there are too many baking object presentations of the organic substance, few inclinations have low-voltage-izing and an improvement of a rapid charge-and-discharge property. Moreover, if there are too many baking object presentations of the organic substance, the effectiveness of processing by an acid or alkali with desirable carrying out, after calcinating in order to improve the engine performance further may not be not much remarkable. On the other hand, desired effectiveness may not be acquired if there are too few baking object presentations of the organic substance. In addition, the above-mentioned range is the presentation by not a raw material preparation ratio but the final product. Therefore, it is necessary to determine the loadings of a raw material in consideration of the presentation ratio in a culmination at the time of preparation. In this way, the lithium ion rechargeable battery which used the prepared carbon covering graphite system carbonaceous object for the negative electrode shows the outstanding rate property and the outstanding cycle property compared with the time of the graphite negative-electrode use which is not covered.

[0027] that in which the spherical matter contained in a negative electrode with the scale-like carbon nature matter hardly has shape anisotropy -- it is -- the aspect ratio (ratio of the diameter of the longest, and the diameter of the shortest) -- usually -- 1.5 or less -- desirable -- 1.45 or less -- more -- desirable -- 1.4 or less -- on the other hand -- usually -- it is 1.2 or more more preferably 1.1 or more 1.0 or more. In addition, an aspect ratio does not become smaller than 1. Moreover, the diameter of the longest and the diameter of the shortest of a spherical particle can be measured in SEM. If the spherical matter of above-mentioned [ an aspect ratio ] within the limits is used with the scale-like carbon nature matter, since the zigzag coefficient of a negative electrode can be made small, occlusion emission of the lithium ion in the inside of a negative electrode comes to be performed efficiently. As an ingredient which constitutes such spherical matter, the carbon nature matter, an alumina, titanium oxide, acrylic resin, etc. are mentioned, for example, and they are the carbon nature matter, especially a graphite preferably. That is, as spherical matter, the ball coal history matter is used preferably, and a desirable spherical graphite is used especially. Since a lithium is intercalated also in itself, the carbon nature matter can function as an active material, consequently it can raise cell capacity more. A MESOKA-BOMMAI clo bead, glassy carbon, etc. are mentioned as an example of a spherical graphite here, and it is a meso carbon micro bead preferably.

[0028] the spherical particle which a meso carbon micro bead (MCMB) can heat-treat the mesophase microsphere produced in the carbonization process of a pitch at an elevated

temperature, can graphitize, and can be obtained — it is — this — the Japan Petroleum Institute -- it is indicated by volume [ 6th ] No. 5 (1973). Furthermore, the degree of graphitization is an important factor, and when MCMB is expressed with a carbonaceous physical-properties parameter, that 3.35–3.42A (d002) of whose spacings of the 002nd page is 3.36–3.40A especially is good [ MCMB ]. Moreover, the specific surface area by the BET adsorption method has the desirable thing of 0.7–5m<sup>2</sup>/g. A meso carbon micro bead can heat-treat coal system heavy oil, such as a coal tar and a coal-tar pitch, at about 300–500-degree C low temperature, can obtain a mesophase microsphere, and can obtain it by heat-treating this at an about further 2000–3000-degree C elevated temperature.

[0029] The mean particle diameter of the spherical matter is 3 micrometers or more preferably, and is usually 10 micrometers or less preferably 30 micrometers or less 0.5 micrometers or more. It is in the inclination for the effectiveness of raising paint film reinforcement if mean particle diameter is too small to be small, and for the effectiveness of not only it to being difficult for thickness to make a uniform paint film forming if too large, but raising paint film reinforcement also in this case to be small.

[0030] Although the ratio of the mean particle diameter of the spherical matter to the mean particle diameter of the scale-like carbon nature matter usually carries out to less than one, also in it, it is 2/5 or less still more preferably, and is 1/4 or more still more preferably 1/5 or more preferably 2/3 or less. When this ratio is too small, it is in the inclination for paint film reinforcement and an adhesive improvement effect to become small, and when too large, it is in the inclination for cell capacity to fall.

[0031] It is 15% or more most preferably 10% or more still more preferably 5% or more usually preferably [ the weight ratio of the spherical matter to the scale-like carbon nature matter is usually desirable 100% or less, are 40% or less most preferably 50% or less still more preferably 70% or less, and ] 1% or more. When this weight ratio is too small, it is in the inclination for the effectiveness of raising paint film reinforcement and an adhesive property to become small, and when too large, it is in the inclination for cell capacity to fall.

[0032] A negative electrode usually comes to form the active material layer containing the above-mentioned scale-like carbon nature matter and the spherical matter on a charge collector. Moreover, the above-mentioned active material layer usually contains the scale-like carbon nature matter, the spherical matter, and a binder, and further, the scale-like carbon nature matter and the spherical matter distribute mutually, and it comes to exist. Such a negative electrode can form the scale-like carbon nature matter and the spherical matter into a distributed coating using the solvent which may dissolve this binder with a binder, and can manufacture them by applying the coating on a charge collector and drying.

[0033] The rate of the scale-like carbon nature matter in a negative electrode is 50 % of the weight or more still more preferably, and is usually 10 % of the weight or more usually 80 or less % of the weight preferably 89.9 or less % of the weight 30% of the weight or more. When many [ too ], it is in the inclination which is inferior in the mechanical strength of an electrode, and when too few, it is in the inclination for cell engine performance, such as capacity, to be inferior. As a binder used for a negative-electrode active material layer, to the electrolytic solution etc., it needs to be stable and various kinds of ingredients are used from viewpoints, such as weatherability, chemical resistance, thermal resistance, and fire retardancy. Specifically, the polymer which has a ring structure is mentioned into polymer chains, such as partial saturation system polymer; polystyrene, such as alkane system polymer; polybutadienes, such as silicate, an inorganic compound like glass, and polyethylene, polypropylene, Polly 1, 1-dimethyl ethylene, and polyisoprene, poly methyl styrene, polyvinyl pyridine, and Polly N-vinyl pyrrolidone.

[0034] As other examples, a polymethyl methacrylate, polymethacrylic acid ethyl, Polymethacrylic

acid butyl, polymethylacrylate, polyacrylic acid ethyl, Acrylic derivative system polymers, such as polyacrylic acid, polymethacrylic acid, and polyacrylamide; Pori vinyl fluoride Fluororessin, such as polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene; A polyacrylonitrile, CN radical content polymers, such as the poly vinylidene cyanide; conductive polymers, such as halogen content polymer; poly anilines, such as polyvinyl alcohol system polymer; polyvinyl chlorides, such as polyvinyl acetate and polyvinyl alcohol, and a polyvinylidene chloride, etc. can be used.

[0035] Moreover, it can be used even if it is mixture, such as the above-mentioned polymer, a conversion object, a derivative, a random copolymer, an alternating copolymer, a graft copolymer, a block copolymer, etc. the weight average molecular weight of these resin -- usually -- 10,000-3,000,000 -- it is 100,000 to about 1,000,000 preferably. When too low, it is in the inclination for the reinforcement of a paint film to fall. On the other hand, when too high, viscosity may become high and formation of an electrode may become difficult. As desirable binder resin, fluororessin and CN radical content polymer are mentioned and it is polyvinylidene fluoride more preferably.

[0036] The amount of the binder used is usually more than 1 weight section preferably more than the 0.1 weight section to the scale-like carbon nature matter 100 weight section, and is usually below 20 weight sections preferably below 30 weight sections. When there are too few amounts of a binder, it is in the inclination for the reinforcement of an active material layer to fall, and when there are too many amounts of a binder, it is in the inclination for cell capacity to fall. The additive which discovers various kinds of functions, such as a conductive ingredient and reinforcing materials, fine particles, a filler, etc. may be made to contain in an active material layer if needed.

[0037] As a solvent used in case an active material layer is formed, N-methyl pyrrolidone and dimethylformamide can be mentioned, for example and it is N-methyl pyrrolidone preferably. Although solvent concentration in a coating is made larger than at least 10 % of the weight, it is 20 % of the weight or more usually 35 % of the weight or more still more preferably 30% of the weight or more preferably. Moreover, as an upper limit, it is usually 80 or less % of the weight preferably 90 or less % of the weight. If too high, while spreading may become difficult when solvent concentration is too low, and it will become difficult to raise spreading thickness, the stability of a coating may get worse.

[0038] The disperser usually used can be used for distributed coating-ization, and a planetary mixer, a ball mill, a sand mill, a 2 shaft kneading machine, etc. can be used. Although it is not limited, especially concerning the coater which applies a coating but slide coating, die coating of an extrusion die, a reverse roll, a gravure coating machine, a knife coating machine, a kiss coating machine, a micro gravure coating machine, a rod coating machine, a blade coating machine, etc. are mentioned on a charge collector, die coating is desirable, and when coating viscosity, spreading thickness, etc. are taken into consideration, die coating of an extrusion die is the most desirable.

[0039] the paint film after applying the above-mentioned coating on a charge collector -- for example, the temperature of about 120 degrees C -- the 10-minute room [ about ] thing to do for time amount desiccation -- an active material layer is formed. The thickness of an active material layer is 20 micrometers or more preferably, and is usually 150 micrometers or less preferably 200 micrometers or less 10 micrometers or more. When too thin, the capacity of a cell may become small too much. On the other hand, when too thick, a rate property may fall too much.

[0040] As a charge collector used for a negative electrode, problems, such as elution, do not arise electrochemically, but various kinds of things which may function as a charge collector of a cell can be used, and metals and alloys, such as copper, nickel, and stainless steel, are usually used. Preferably, copper is used. The thickness of a charge collector is 1 micrometers or more preferably, and is usually 100 micrometers or less usually 20 micrometers or less still more preferably 30 micrometers or less preferably 0.1 micrometers or more. If too thin, it will be in the inclination for a mechanical strength to become weak, and will become a production top problem. If too thick, the

capacity as the whole cell will fall. The weight of a rechargeable battery is reduced, namely, in order to raise a weight energy density, the hole vacancy type base material like an expanded metal or a punching metal can also be used. In this case, modification also of weight is attained free by changing that numerical aperture. Moreover, since the touch area of a paint film and a base material becomes small when a numerical aperture becomes too much high, although it was in the inclination for exfoliation of a paint film to stop being able to happen further easily due to the rivet effectiveness of the paint film which lets this hole pass when a contact layer is formed in both sides of a such hole vacancy type base material, bond strength may become low on the contrary.

Moreover, since an adhesive property with an active material layer is raised, the surface roughening process of the front face of a charge collector can be carried out beforehand. The mechanical grinding method which grinds a current collection body surface with the wire brush equipped with the approach of rolling out with blasting processing or a split-face roll, the coated abrasives which fixed the abrasive material particle, a grinding stone, an emery buff, steel wire, etc. as the surface surface roughening approach, electrolytic polishing, chemical polishing, etc. are mentioned.

[0041] An under coat primer layer can also be formed between a charge collector and an active material layer. By preparing a primer layer, the adhesive property of the negative electrode to a charge collector can be raised. Consequently, reduction of cell internal resistance and the rapid capacity fall by the paint film desorption from the charge collector in a charge-and-discharge cycle trial process can be prevented. An under coat primer layer can be formed by drying this, after applying the under coat primer ingredient coating containing for example, a conductive ingredient, a binder, and a solvent on a charge collector. As a conductive ingredient used for an under coat primer layer, carbon materials, such as carbon black and graphite, metal fine particles, conductive organic conjugated-system resin, etc. can be mentioned. The same thing as the binder and solvent which are used for the coating of said electrode material can be used for the binder used for an under coat primer layer, or a solvent. The thickness of an under coat primer layer is 0.1 micrometers or more preferably, and is usually 1 micrometer or less preferably 10 micrometers or less 0.05 micrometers or more. If too thin, it will be hard coming to secure homogeneity, and when too thick, the volume capacity of a cell may fall too much.

[0042] A lithium secondary battery element has a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte. The electrolyte used for a lithium secondary battery has the electrolytic solution which comes to dissolve the lithium salt which is usually a supporting electrolyte in a nonaqueous solvent. Although not limited especially as a nonaqueous solvent, the solvent of comparatively a high dielectric constant is used suitably. Specifically, nitril, such as sulfur compounds, such as lactone, such as glymes, such as un-annular carbonate, such as annular carbonate, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, and gamma-butyl lactone, and sulfolane, and an acetonitrile, can be mentioned. Especially, it is desirable that the boiling point uses especially 150 degrees C or more of high-boiling point solvents 200 degrees C or more. As such a high-boiling point solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc. can be mentioned. It is desirable to use propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone as a high-boiling point solvent especially.

[0043] The above nonaqueous solvent can use two or more sorts together. When using said high-boiling point solvent, the rate of said high-boiling point solvent to the nonaqueous solvent to be used is most preferably carried out to more than 90 volume % more than 80 volume % still more preferably more than 70 volume % still more preferably more than 60 volume %. Moreover, it is desirable to make the boiling point as the whole nonaqueous solvent in the case of using two or more solvents together into 200 degrees C or more. By using a high-boiling point solvent, when a lithium secondary battery element is contained in a configuration variability case, form status

change-ionization (deformation) of the cell in the bottom of an elevated temperature etc. can be controlled. In addition, "X degrees C or more of boiling points" means that vapor pressure does not exceed 1atm even if it heats from a room temperature to X degrees C under pressure 1atm. That is, when it heats from a room temperature to 200 degrees C under pressure 1atm, it means that vapor pressure is always 1 or less atm.

[0044] In addition, as for a nonaqueous solvent, it is desirable that viscosity is 1 or more mPa·s. As lithium salt which is the supporting electrolyte used for an electrolyte, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiI, LiBr, LiCl, LiAlCl, LiHF<sub>2</sub>, LiSCN, and LiSO<sub>3</sub>CF<sub>2</sub> grade can be mentioned. Especially among these, LiPF<sub>6</sub> and LiClO<sub>4</sub> are suitable. The content in the electrolytic solution of these supporting electrolytes is usually 0.5 – 2.5 mol/l.

[0045] Although an electrolyte exists as an electrolyte layer between a positive electrode and a negative electrode, as for the electrolyte of an electrolyte layer, what has a non-fluidity is desirable. Consequently, when a cell element is contained in the case where it has configuration variability, the liquid spill of the electrolytic solution etc. can prevent effectively. Specifically as such a non-fluidity electrolyte, the so-called polymer electrolyte which held said electrolytic solution by the polymer outside the electrolyte of a perfect solid-state mold is mentioned. A polymer electrolyte presents gel by usually holding the above-mentioned nonaqueous electrolyte by the polymer. Although the concentration to the electrolytic solution of a polymer is based also on the molecular weight of the polymer to be used, it is usually 0.1 – 30 % of the weight. When concentration is too low, it may be hard coming to form gel, the holdout of the electrolytic solution may fall, and the problem of a flow and a liquid spill may arise. Moreover, if concentration is too high, while viscosity will become high too much and will produce process top difficulty, it is in the inclination for the rate of the electrolytic solution to fall, for ionic conductivity to fall, and for cell properties, such as a rate property, to fall. As a polymer holding an electrolyte, various kinds of polymers which have the above-mentioned function, such as a fluorine system giant molecule like an alkylene oxide system giant molecule, polyvinylidene fluoride, or a vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer which has an alkylene oxide unit, can be mentioned.

[0046] An ingredient and processes as occasion demands, such as a method of using a polymer beforehand as an approach of forming a non-fluidity electrolyte as an electrolyte coating dissolved in the electrolytic solution and the approach of making carry out crosslinking reaction of the electrolyte coating which made the electrolytic solution contain a polymerization nature monomer, and using as a non-fluidity electrolyte, can be adopted, and an electrolyte layer can be formed. In carrying out by the approach of making carry out crosslinking reaction of the coating which made the electrolytic solution contain a polymerization nature monomer for formation of the non-fluidity electrolyte in this invention, and using as an immobilizing electrolyte, it prepares a coating by performing polymerization, such as ultraviolet curing and heat curing, by adding to the electrolytic solution by making into a polymerization nature monomer the monomer which forms a macromolecule.

[0047] As a polymerization nature monomer, what has partial saturation double bonds, such as an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a vinyl group, and an allyl group, for example is mentioned. Specifically, acrylic-acid, methyl-acrylate, ethyl-acrylate, ethoxyethyl acrylate, methoxy ethyl acrylate, ethoxyethoxyethyl acrylate, polyethylene-glycol monoacrylate, ethoxyethyl methacrylate, methoxy ethyl methacrylate, ethoxyethoxyethyl methacrylate, polyethylene-glycol-monomethacrylate, N, and N-diethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, glycidyl acrylate, allyl compound acrylate, etc. are mentioned.

[0048] As other usable examples, acrylonitrile, N-vinyl pyrrolidone, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol

dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, Polyalkylene glycol diacrylate, polyalkylene glycol dimethacrylate, etc. are mentioned. Furthermore, trimethylol propane alkoxy RETOTORI acrylate, Monomers of four or more organic functions, such as 3 organic-functions monomers, such as pentaerythritol alkoxy RETOTORI acrylate, pentaerythritol alkoxyate tetraacrylate, and ditrimethylol propane alkoxyate tetraacrylate, etc. can be used. a thing desirable from reactivity, a polarity, safety, etc. out of these -- independence -- or what is necessary is to combine and just to use It is the diacrylate and the thoria chestnut rate which contain two or more ECHIRENOKISHIDO radicals preferably especially in these. An electrolyte can be used as a non-fluidity electrolyte by carrying out the polymerization of these monomers with heat, ultraviolet rays, an electron ray, etc. Although especially the content of the polymerization nature monomer in the electrolytic solution is not restricted, it is desirable to contain 1% of the weight or more in a coating preferably. If a content is low, the formation effectiveness of a macromolecule will fall and it will be hard coming to carry out immobilizing of the electrolytic solution. On the other hand, since the residual of an unreacted monomer and the operability as an electrolyte coating will worsen if many [ too ], it may usually be 30 or less % of the weight.

[0049] In the approach of generating a non-fluidity electrolyte using the electrolyte coating which contained the polymer beforehand, it is desirable to use the macromolecule which dissolves in the electrolytic solution at an elevated temperature, and forms a gel electrolyte in ordinary temperature as a polymer. Although it has such a property, and any macromolecules can be used if stable as a cell ingredient For example, the polymer which has rings, such as polyvinyl pyridine and Polly N-vinyl pyrrolidone; A polymethyl methacrylate, Polymethacrylic acid ethyl, polymethacrylic acid butyl, polymethylacrylate, Acrylic derivative system polymers, such as polyacrylic acid ethyl, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, and polyacrylamide; Pori vinyl fluoride Fluororesin, such as polyvinylidene fluoride; CN radical content polymer; polyvinyl acetate, such as a polyacrylonitrile and the poly vinylidene cyanide, Polyvinyl alcohol system polymers, such as polyvinyl alcohol; halogen content polymers, such as a polyvinyl chloride and a polyvinylidene chloride, etc. are mentioned. They are a polymethyl methacrylate, a polyacrylonitrile, polyethylene Ieno KISHIDO, or those denaturation objects preferably in these.

[0050] Moreover, it can be used even if it is mixture, such as the above-mentioned polymer, a conversion object, a derivative, a random copolymer, an alternating copolymer, a graft copolymer, a block copolymer, etc. It is more desirable to have the polarity of extent which a polymer (macromolecule) also has, since the electrolytic solution and the electrolyte which are used for a lithium cell have a polarity so that it may mention later. Furthermore, the range of the weight average molecular weight of these polymers is 10,000–5,000,000 preferably. If molecular weight is low, it will be hard coming to form gel, and if another side and remainder molecular weight are high, viscosity will become high too much and handling will become difficult.

[0051] It dissolves in the electrolytic solution at an elevated temperature, and by the method of forming the immobilizing electrolyte which used the polymer which forms a gel electrolyte in ordinary temperature, a polymer is warmed to the electrolytic solution and it dissolves. warming -- as temperature, 50–200 degrees C is 100–160 degrees C preferably. The stability of an immobilizing electrolyte falls that it seems that it dissolves at low temperature too much. If a melting temperature is too high, decomposition of an electrolyte component, a polymer, etc. can be caused. Forced cooling may be carried out although it is desirable as conditions for immobilizing to cool the polymer dissolution electrolytic solution at a room temperature.

[0052] In an electrolyte, various kinds of additives can be added if needed for the improvement in the engine performance of a cell. As for an electrolyte layer, it is desirable to use together a base material like a porosity film. It is the porous membrane for which the film which consists of giant-molecule resin, and the thin film which consists of fine particles and a binder can use it

preferably and which it turns into from polyethylene, polypropylene, etc. more preferably as a porosity film.

[0053] As an active material used for the positive electrode of a lithium secondary battery, the multiple oxide of a lithium and transition metals is mentioned and, specifically, the lithium nickel complex oxide of LiNiO<sub>2</sub> and LiNiCoO<sub>2</sub> grade, the lithium cobalt multiple oxide of LiCoO<sub>2</sub> grade, and the lithium manganese multiple oxide of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grade are mentioned. A part of transition-metals site of these multiple oxides may be permuted by other elements. The stability of the crystal structure can be raised by permuting some transition metals by other elements. This a part of transition-metals site in this case is permuted, and also aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, nickel, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, etc. mention as an element (it is hereafter written as a permutation element) -- having -- desirable -- aluminum, Cr, Fe, Co, Li, nickel, Mg, and Ga -- it is aluminum still more preferably. In addition, the transition-metals site may be permuted by two or more sorts of other elements. The permutation rates by the permutation element are more than 2.5 mol % of the transition-metals element which usually serves as the base, and more than 5 mol % of the transition-metals element which serves as the base preferably, and are less than [ of the transition-metals element which usually serves as the base / 30 mol % ], and less than [ of the transition-metals element which serves as the base preferably / 20 mol % ]. If there are too few permutation rates, stabilization of the crystal structure may be unable to be attained enough, and if many [ too ], the capacity at the time of making it a cell may fall. It is a lithium cobalt multiple oxide and lithium nickel complex oxide more preferably among lithium transition-metals multiple oxides, and is LiCoO<sub>2</sub> especially preferably. 1-30 micrometers of particle size of positive active material are usually about 1-10 micrometers preferably at the point that cell properties, such as a rate property and a cycle property, are excellent. A positive electrode comes to form the active material layer which usually has positive active material and a binder on a charge collector. The formation approach of the class of binder or an active material layer used for a positive electrode is the same as that of the case of a negative electrode.

[0054] A positive electrode, a negative electrode, and the lithium secondary battery element that has an electrolyte are contained by the case. As a lithium secondary battery element, the gestalt which wound the layered product which carried out the laminating of a positive electrode and the negative electrode through the electrolyte layer, the gestalt which carried out the laminating to plate-like through the positive electrode, the negative electrode, and the electrolyte layer, or the gestalt which prepared for plate-like [ said ] two or more lithium secondary battery elements which carried out the laminating, and carried out the laminating to it further can be mentioned, for example.

[0055] The case which contains a cell element can usually mention the case where it has a metal can and configuration variability. Although it is not dependent on the case to contain and the effectiveness of this invention is demonstrated fundamentally, that the effectiveness of this invention is demonstrated especially notably is the case where a configuration variability case is used. That is, the active material layer using the scale-like carbon nature matter has a weak mechanical strength. Therefore, when the configuration variability case where reinforcement is weak is used, the problem on which an active material layer tends to be destroyed by external force becomes remarkable, and the effectiveness of this invention of making a negative electrode containing the spherical matter becomes remarkable. Moreover, the adhesive property with a charge collector of the active material layer using the scale-like carbon nature matter is also bad. Therefore, when the force of pressing down a cell element uses a weak configuration variability case, an active material layer becomes remarkable [ the problem which separates from a charge collector ], and the effectiveness of this invention of making a negative electrode containing the spherical matter becomes remarkable. A cell element sticks and contains a cell element in the case where it has configuration variability, preferably. Still more preferably, it encloses under reduced

pressure and a cell element is pressed with atmospheric pressure.

[0056] It is the laminate film which flexible plastics, a high polymer film, a metal film, rubber, a thin metal plate, the laminate film that comes to prepare a resin layer in both sides of a gas barrier layer are mentioned as a case member which constitutes the case where it has configuration variability, and comes to prepare a resin layer in both sides of a gas barrier layer preferably. As a barrier layer of a laminate film, a metal layer is used preferably. As a laminate film, the film which consists of a lamination material of a metal layer and a high polymer film can usually use it suitably.

[0057] As an ingredient of the metal layer at the time of using a laminate film, metallic oxides, such as alloys, such as metal simple substances and stainless steel, such as aluminum, iron, copper, nickel, titanium, molybdenum, and gold, and Hastelloy, silicon oxide, and an aluminum oxide, can be used. Preferably, it is lightweight and is aluminum which is excellent in workability. As resin used for a resin layer, various kinds of synthetic resin, such as thermoplastics, thermoplastic elastomer, thermosetting resin, and a plastic alloy, can be used. That with which fillers, such as a filler, are mixed is also included in these resin. The resin which was specifically preferably excellent in chemical resistance, such as polyethylene, polypropylene, denaturation polyolefine, an ionomer, amorphous polyolefine, polyethylene terephthalate, a polyamide, an ethylene-vinylacetate copolymer, ABS plastics, and polycarbonate resin, or a mechanical strength is desirable. A resin layer is preferably formed in both sides of a metal layer.

[0058] The member thickness of the case where it has configuration variability is 0.05 micrometers or more, and is usually 0.01 micrometers or more usually preferably set to 0.3mm or less 0.5mm or less still more preferably 1mm or less 5mm or less still more preferably 0.02 micrometers or more. Althoughizing of the cell can be carried out [ small and lightweight ] more and the effectiveness of this invention also has it, if too thin, sufficient rigid grant becomes impossible or sealing nature may fall. [ so large that it is thin ]

[0059] Although the receipt approach of the lithium secondary battery element at the time of using the case where it has configuration variability is arbitrary, it is desirable to carry out reduced pressure enclosure of the lithium secondary battery element at a case. As such a receipt approach, after sticking the both ends of a film-like case member, considering as tubed and containing a lithium secondary battery element inside, the approach of sticking the upper and lower sides of a cylinder further under reduced pressure can be illustrated, for example. Moreover, after containing a lithium secondary battery element between the case members of the shape of two pieces of films, the approach of sticking the periphery section under reduced pressure is also employable.

[0060] Since it does not have weight like a metal can, and rigidity and has flexibility, flexibility, flexibility, etc., the case where it has configuration variability has the advantage that lightweightization can be attained while having the free nature which can be bent after containing a cell. Of course, after enclosing a cell with a case, if required, it is also possible, since facilities, such as wearing to the device of a cell, are given to contain two or more cases in a sheathing case with rigidity.

[0061]

[Example] Although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded.

In the stainless steel tank of 20l. of example 1 [manufacture of scale-like carbon nature matter] content volume, 3.0kg (specific-surface-area 4.7m<sup>2</sup>/g measured using the mean particle diameter of 22-23 micrometers and a BET adsorption method) of natural-graphite powder which performed conglomeration processing by the mechano fusion system by Hosokawa Micron CORP. was mixed with ethylene heavy-ends tar (EHE; Mitsubishi Chemical make) 1.0kg obtained at the time of naphtha cracking. The mixture of the shape of an acquired slurry was kept at 700 degrees C under the inert atmosphere with the batch process heating furnace, and it devolatilized by heat-treating for 1 hour.

Next, to 1300 degrees C, it was made to go up, and temperature was held for 2 hours and calcinated. The baking object was ground, particle size was prepared to 20–25 micrometers with the oscillating-type sieve, and the scale-like carbon covering graphite system carbonaceous object was obtained.

[0062] The specific surface area measured with the BET adsorption method of the obtained carbon covering graphite system carbonaceous object was 3.1m<sup>2</sup>/g. Moreover, when Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light with a wavelength of 5145A was performed and the R value was calculated from the obtained carbon covering graphite system carbonaceous object and the graphite system carbon matter before covering, the graphite system carbon matter before 0.21 and covering of the carbon covering graphite system carbonaceous object was 0.11.

[0063] In addition, Raman spectrum measurement used Ar-ion-laser light with a wavelength of 5145A by the reinforcement of 30mW using Jasco NR-1800.

The SEM image of [check of shape anisotropy] powder was photoed in 1000 times, 100 particles were extracted at random, the diameter of the longest and the diameter of the shortest of a particle were measured with slide calipers, and the average of the diameter of the longest / diameter value of the shortest was measured as shape anisotropy. Consequently, the diameter of the longest / diameter ratio of the shortest of the above-mentioned carbon covering graphite system carbonaceous object were 1.6.

[Measurement of mean diameter] mean diameter distributed the particle during aqueous intermediation, and was measured using the Horiba micro truck. Consequently, the mean particle diameter D50 of the above-mentioned carbon covering graphite system carbonaceous object was 20.0 micrometers.

To the [manufacture of negative electrode] above-mentioned carbon covering graphite system carbonaceous object 100 weight section, the meso carbon micro bead (MCMB 6-28, diameter of; longest by Osaka Gas chemistry company / diameter of the shortest = 1.1 50= 6.1 micrometers of mean diameters D) 20 weight section, the polyvinylidene fluoride (binder) 10 weight section, and the N-methyl-2-pyrrolidone (solvent) 100 weight section be prepared as spherical matter, and it kneaded with the kneading machine for 2 hours, and considered as the distributed coating for negative electrodes. The obtained distributed coating for negative electrodes was applied so that the thickness after desiccation might be set to 50 micrometers by die coating of an extrusion die on the copper charge collector base material of 20-micrometer thickness, and it was dried for 10 minutes at 120 degrees C, and the film with which the negative active material was bound on the charge collector with the binder was created.

[0064] Subsequently, it was with the roll press (calender) and considered as the negative electrode by carrying out consolidation on condition that linear pressure 100 kgf/cm.

To the aluminum charge collector of 20-micrometer thickness, by die coating of an extrusion die, it applied and the distributed coating for positive electrodes which kneaded the [manufacture of positive electrode] cobalt acid lithium 90 weight section, the acetylene black 5 weight section, the polyvinylidene fluoride 5 weight section, and the N-methyl-2-pyrrolidone 80 weight section with the kneading machine for 2 hours, and obtained them was dried so that the thickness after desiccation might be set to 60 micrometers, and the film with which the active material was bound on the charge collector with the binder was created. Subsequently, it was with the roll press (calender) and considered as the positive electrode by carrying out consolidation on condition that linear pressure 100 kgf/cm.

The mixed stirring dissolution of the [manufacture of lithium secondary battery] tetra-ethylene glucohol diacrylate 14 weight section, the polyethylene oxide thoria chestnut rate 7 weight section, the LiPF621 weight section, the polymerization initiator 1 weight section, the additive (acid anhydride) 14 weight section, the propylene carbonate 120 weight section, and the ethylene

carbonate 120 weight section was carried out, and it considered as the electrolyte coating.

[0065] The above-mentioned electrolyte coating was applied to an above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode, the laminating was carried out on both sides of the porosity film made from polyethylene with a little large area among two poles from the electrode independently dipped in the electrolyte coating, immobilizing of the electrolyte was carried out by heating it at 90 degrees C for 10 minutes, and the plate-like lithium secondary battery element which has a positive electrode, a negative electrode, and a non-fluidity electrolyte was obtained. The tab which takes out a current was connected to the obtained cell element. Two thin laminate films which have the configuration variability which comes to form a synthetic-resin layer in both sides of an aluminum layer were prepared, the vacuum seal of the periphery section of a case member was carried out in the condition of having arranged said cell element among these, and it considered as the plate-like lithium secondary battery.

The lithium secondary battery was obtained like the example 1 except only the part having increased the amount of the scale-like carbon covering graphite system carbonaceous object used, without putting in the example of comparison 1 spherical matter.

The following approaches estimated the negative electrode and lithium secondary battery which were obtained in the example example 1 of a trial, and the example 1 of a comparison.

[0066] First, the friction test by adhesive tape was performed to the obtained negative electrode as an adhesive strength test. The area in which the negative-electrode active material layer remained, without separating from a charge collector was measured, and O and 65 or less thing were made into x for the case where the percentage (%) to a total adhesion area is 65% or more. Next, the cycle trial was performed to the obtained lithium secondary battery. The capacity after performing 100 cycle charge and discharge was measured to the obtained cell, and it expressed with the ratio to the capacity of 1 cycle eye. In addition, low-battery charge was performed after performing constant-current charge to 4.2V in 1C at the time of charge at this time until it was set to C/25. At the time of discharge, constant-current discharge was performed to 3.0V in 1C.

[0067] Furthermore, the cell after 100 cycles was disassembled and visual observation of the adhesive property of the active material layer and charge collector in a negative electrode was carried out. A result is shown in Table -1.

[0068]

[Table 1]

表-1

	剥離試験	サイクル特性	目視観察
実施例 1	○	9 5 %	剥離なし
比較例 1	×	8 5 %	一部剥離

[0069] In the lithium secondary battery which contained the cell element in the case where it has configuration variability, the adhesive strength of a negative-electrode active material layer and a charge collector is weaker than Table -1, and by a property's falling by the repeat of charge and discharge, or adding the spherical matter to what the phenomenon in which an active material layer actually separates from a charge collector tends to happen to shows that these problems are greatly improvable.

[0070]

[Effect of the Invention] When the lithium secondary battery element which has the negative electrode which has the scale-like carbon nature matter is contained in a case according to this invention, the lack of on the strength and the lack of adhesive strength of a negative-electrode active material layer which are a characteristic problem can be canceled effectively, and the negative electrode for lithium secondary batteries which can realize the lithium secondary battery and such a lithium secondary battery which have the engine performance excellent in a cycle

property, a rate property, capacity, safety, etc. can be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-175810

(P2002-175810A)

(43)公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	4 G 0 4 6
C 01 B 31/04	1 0 1	C 01 B 31/04	1 0 1 Z 5 H 0 2 9
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	A
			Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願2001-291377(P2001-291377)
(22)出願日	平成13年9月25日 (2001.9.25)
(31)優先権主張番号	特願2000-292468(P2000-292468)
(32)優先日	平成12年9月26日 (2000.9.26)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者	鳴戸 俊也 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
(74)代理人	三菱化学株式会社内 100103997 弁理士 長谷川 嘉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池及び負極

(57)【要約】

【課題】 負極活物質層の塗膜強度及び集電体との接着性を改善し、また集電体と活物質の剥離に伴うサイクル特性の悪化を防止する。

【解決手段】 正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池要素をケースに収納する場合に、前記負極に所定のアスペクト比を有する鱗片状炭素性物質と球状物質とを存在させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池要素をケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記負極が、アスペクト比が1.1～2.9の鱗片状炭素性物質と球状物質とを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池要素を形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記負極が、鱗片状炭素性物質と球状物質とを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 鱗片状炭素性物質のアスペクト比が1.1～6.0、球状物質のアスペクト比が1.0～1.5である請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 鱗片状炭素性物質のアスペクト比が1.1～2.9である請求項2又は3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 球状物質の平均粒径が、鱗片状炭素性物質の平均粒径の2/3以下である請求項1乃至4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 球状物質が、球状炭素性物質である請求項1乃至5のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 鱗片状炭素性物質が、表面の少なくとも一部がアモルファスなコークスで被覆された黒鉛系炭素質物である請求項1乃至6のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 鱗片状炭素性物質に対する球状物質の重量比が、1.0～7.0%である請求項1乃至7のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 鱗片状炭素性物質が鱗片状の黒鉛であり、球状物質が球状の黒鉛である請求項1乃至8のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 球状の黒鉛が、メソカーボンマイクロビーズである請求項9に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 鱗片状の黒鉛の表面の少なくとも一部にアモルファスなコークスが被覆してなる請求項9又は10に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 正極と負極との間に非流動性の電解質を有する請求項1乃至11のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 形状可変性を有するケースが、ガスパリア層の両面に樹脂層を設けてなるラミネートフィルムからなる請求項2乃至12のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 リチウム二次電池要素がケースに減圧封入されてなる請求項2乃至13のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 電解質がリチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を含み、前記非水系溶媒の60体積%以上が沸点150°C以上の高沸点溶媒である請求項1乃

至14のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 高沸点溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びアーブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項15に記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 アスペクト比が1.1～2.9の鱗片状炭素性物質と球状物質とを含有することを特徴とするリチウム二次電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カメラ一体型VTR装置、オーディオ機器、携帯型コンピュータ、携帯電話等様々な機器の小型化、軽量化が進んでおり、これら機器の電源としての電池に対する高性能化の要請が高まっている。中でも高電圧、高エネルギー密度の実現が可能なリチウム二次電池の開発が盛んになっている。

【0003】リチウム二次電池の負極に使用される活物質として、鱗片状黒鉛等の鱗片状炭素性物質を使用することが知られている。鱗片状炭素性物質は、リチウム金属を負極に使用する場合に比べリチウムデンドライトの生成が抑制され、高い容量と高い安全性を確保できる優れた負極活物質である。鱗片状炭素性物質を使用した場合、リチウムは炭素の層状構造の層間にインターレイトされる。また、通常、このような電極は、活物質を含む活物質層を集電体上に形成してなる。

【0004】一方、近年、正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池要素（以下、本明細書においては、これを単に「リチウム二次電池要素」又は「電池要素」という場合がある。）を、従来の金属缶に代えて、金属層と樹脂層と積層してなる、形状可変性を有するラミネートフィルム製ケースに収納することが提案されている。このようなラミネートフィルムは、従来の金属缶よりも加工が容易であるばかりではなく、より薄型・軽量なので、電池全体の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度をより向上させることができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記のような鱗片状炭素性物質を電極に用いた場合、活物質層の強度が弱く、接着性も劣ることが判明した。つまり、鱗片状炭素性物質が充放電時に膨張収縮することにより、充放電を繰り返していくと、最終的には活物質層が集電体から剥がれてしまうことによりリチウム二次電池の特性が大きく劣化するのである。

【0006】上記活物質層の強度不足や接着性が劣ることによるリチウム二次電池の特性劣化は、リチウム二次電池要素を収納するケースとして、形状可変性を有する

ケースを用いる場合に特に問題となる。即ち、金属缶に電池要素を収納する場合は、金属缶そのものの強度が大きいので外力に対する活物質層の強度や接着性はそれ程大きな問題とならないのみならず、電池要素全体が金属缶に押し付けられているので充放電に伴って電極の活物質が膨張収縮しても活物質層に与える影響は小さい。一方、形状可変性を有するケースを用いた場合、外力によって活物質層が破壊されやすいため、ケースによって電池要素全体を押さえ付ける力も弱いので活物質の膨張収縮の繰り返しが活物質層の耐久性そのものや活物質層と集電体との接着性に与える影響は大きい。

【0007】従って、鱗片状炭素性物質を電極に用いることによる上記問題点は、例えば、リチウム二次電池のサイクル特性に悪影響を与えるが、特に電池要素を形状可変性を有するケースに収納した場合、これらの問題点は特に顕在化するのである。本発明の目的は、十分な活物質強度と接着性とを有する負極を有するリチウム二次電池を得ることにあり、特に、形状可変性を有するケースに収納した場合においても十分な活物質強度と接着性とを有する負極を有するリチウム二次電池を得ることにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、問題点を解決するために鋭意検討した結果、鱗片状炭素性物質を用いた活物質層の強度及び接着性不足は、活物質層に球状物質を存在させることによって解決できることを見出し、特に、リチウム二次電池要素を形状可変性を有するケースに収納したリチウム二次電池においては、活物質層に球状物質を存在させることによる効果が顕著に発揮されることを見出し本発明を完成した。

【0009】即ち、本発明の要旨は、下記(1)～(17)に存する。

(1) 正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池要素をケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記負極が、アスペクト比が1.1～2.9の鱗片状炭素性物質と球状物質とを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

(2) 正極と負極と電解質とを有するリチウム二次電池要素を形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記負極が、鱗片状炭素性物質と球状物質とを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

(3) 鱗片状炭素性物質のアスペクト比が1.1～6.0、球状物質のアスペクト比が1.0～1.5である(2)に記載のリチウム二次電池。

(4) 鱗片状炭素性物質のアスペクト比が1.1～2.9である(2)又は(3)に記載のリチウム二次電池。

(5) 球状物質の平均粒径が、鱗片状炭素性物質の平均粒径の2/3以下である(1)乃至(4)のいずれかに記載のリチウム二次電池。

(6) 球状物質が、球状炭素性物質である(1)乃至(5)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(7) 鱗片状炭素性物質が、表面の少なくとも一部がアモルファスなコークスで被覆された黒鉛系炭素物質である(1)乃至(6)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(8) 鱗片状炭素性物質に対する球状物質の重量比が、1.0～7.0%である(1)乃至(7)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

10 (9) 鱗片状炭素性物質が鱗片状の黒鉛であり、球状物質が球状の黒鉛である(1)乃至(8)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(10) 球状の黒鉛が、メソカーボンマイクロビーズである(9)に記載のリチウム二次電池。

(11) 鱗片状の黒鉛の表面の少なくとも一部にアモルファスなコークスが被覆してなる(9)又は(10)に記載のリチウム二次電池。

(12) 正極と負極との間に非流動性の電解質を有する(1)乃至(11)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

20 (13) 形状可変性を有するケースが、ガスバリア層の両面に樹脂層を設けてなるラミネートフィルムからなる(2)乃至(12)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(14) リチウム二次電池要素がケースに減圧封入されてなる(2)乃至(13)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

30 (15) 電解質がリチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を含み、前記非水系溶媒の60体積%以上が沸点150°C以上の高沸点溶媒である(1)乃至(14)のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(16) 高沸点溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びイープチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む(15)に記載のリチウム二次電池。

(17) アスペクト比が1.1～2.9の鱗片状炭素性物質と球状物質とを含有することを特徴とするリチウム二次電池用負極。

#### 【0010】

40 【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と電解質とを有する。本発明の特徴の1つは、上記負極中に、鱗片状炭素性物質と球状物質とを共存せることにある。鱗片状炭素性物質は、後述の通り、通常その形状が平板状なので、負極活物質層中で負極膜厚方向と垂直な方向に配向しやすい。従って、鱗片状炭素性物質を含有する負極は、負極膜厚方向にはがれやすいという問題がある。そのため球状物質を負極中にさらに含有されれば、上記配向が抑制されるため、負極活物質層の強度及び接着性が強くなる。鱗片状炭素性物質は、容量が高くリチウム二次電池の負極材料として有用な材

料である。鱗片状炭素性物質は、形状異方性を有し、その形状は通常平板状である。そしてアスペクト比（最長径と最短径との比）が1よりも大きいのが特徴である。ここで、最長径と最短径とはSEM(Scanning Electron Microscope)にて測定することができる。

【0011】本願発明に用いる鱗片状炭素性物質は、アスペクト比を所定の範囲とすることが好ましい。ここで、アスペクト比の上限は、通常6.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.9以下、特に好ましくは2.8以下である。アスペクト比が大きい場合、鱗片状炭素性物質が負極中で配向して、鱗片状炭素性物質のペーサル面が負極膜厚方向に、エッジ面が負極の膜厚方向と垂直方向に向く傾向があるが、アスペクト比を上記数値以下とすることによって、前記エッジ面が負極の膜厚方向に向くように鱗片状炭素性物質を配向させることができるようになる。鱗片状炭素性物質はそのエッジ面においてリチウムイオンの吸蔵放出を行うため、前記エッジ面を膜厚方向に向けてやればリチウムイオンの吸蔵放出を効率良く行うことができるようになる。また、アスペクト比を上記数値以下とすることにより負極の屈曲度を下げることができるため、鱗片状炭素性物質の利点である高容量を維持しつつも、リチウムの吸蔵放出をさらに効率よく行うことができるようになる。一方、アスペクト比の下限は、通常1.1以上、好ましくは、1.2以上、より好ましくは1.5以上である。鱗片状炭素性物質のアスペクト比を1.0とすることは工業上困難であるため、生産効率を考慮して上記数値以上とすることが好ましい。

【0012】アスペクト比を制御する方法としては、例えば球形化処理を行う方法を挙げることができる。球形化処理の詳細については後述する。鱗片状炭素性物質の平均粒径は、通常1μm以上、好ましくは5μm以上であり、また通常45μm以下、好ましくは35μm以下、さらに好ましくは25μm以下である。平均粒径が小さすぎると不可逆容量が増え電池容量が低下してしまうことがあり、一方大きすぎると活性物質層の膜厚が制限され均一な活性物質層を基材の上に形成せざることが難しくなる。

【0013】このような鱗片状炭素性物質としては、コークスや、黒鉛系の炭素質物等各種の炭素質物を例示できるが、容量が大きい点で、黒鉛系炭素質物材料が好ましい。黒鉛系炭素質物材料（以下、黒鉛材料と略称することがある）としては、アセチレンブラック、ケッテンブラック等の導電性カーボンブラックの黒鉛化品、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛粉末及びその精製品、気相成長炭素繊維等の炭素繊維が挙げられる。このような黒鉛材料ならどれでもよいが、好ましくは天然黒鉛等からなる鱗片状の黒鉛である。また下記（I）～（IV）に示す様な粒径と比表面積との所定の関係、特定数値域のラ

マンR値、半値幅等を有する黒鉛材料がより好ましい。  
（I）BET法（窒素ガス吸着）で測定された比表面積の値をY(m<sup>2</sup>/g)、粉体の粒径の値をX(μm)とした場合、1≤X≤4.5、0.1≤Y≤2.5、且つY≤ax<sup>b</sup>、（但しa=5.2、b=-0.6）で表される領域内にある黒鉛材料が好ましい。尚、粒子の大きさの測定には、レーザー回折法、電気抵抗式法、CCD高感度カメラの写真イメージの処理による粒径直接評価法などが利用できる。また、比表面積の測定には、気体分子吸着によるBET法、有機分子吸着法、有機溶媒吸着法が利用できる。

（II）ラマンスペクトル分析におけるR値（=IB/IA）が、0.001以上0.2以下、特に0.15以下、さらには0.07以下である黒鉛材料が好ましい。

（III）上記ラマンスペクトル分析において、1570～1620cm<sup>-1</sup>に存在するピークの半値幅である△v値の大きさが、14～22cm<sup>-1</sup>である黒鉛材料が好ましい。

（IV）X線回折による（002）面の面間隔d<sub>002</sub>が3.38Å以下、特に3.36Å以下であるのが好ましい。また、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が100.0Å以下である黒鉛材料が好ましい。

【0014】本発明で使用し得る黒鉛材料のより詳細な具体例としては、下記のものを挙げることができる。また、これらの高純度精製品でもよい。

- （1）高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛。
- （2）天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の再熱処理品。

（3）下記（a）及び（b）のような、黒鉛化可能な有機物原料から黒鉛化を行うことにより生成した上記（1）及び（2）と同等の性能を持つ黒鉛。

【0015】（a）コールタールビッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物を例えれば2500°C以上3200°C以下の焼成温度で黒鉛化したもの。

【0016】（b）上記（a）の黒鉛化可能な有機物をリチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タンダステン、レニウム、から選ばれる少なくとも一種以上の粉体、或いは薄膜などの触媒存在下で、400°C以上2500°C以下、より好ましくは10

00°C以上2000°C以下で焼成することにより黒鉛化したもの。

(4) 黒鉛材料の粒径測定及びラマン分光分析の結果が、高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待し得る所望の一定範囲内の数値を有しない黒鉛材料であるが、それらの材料を改めて2000°C以上3200°C以下の温度で再焼成処理することにより、焼成後の材料の持つ粒径測定とラマン分光分析から得られる数値を所望の一定範囲に収めることができる黒鉛。

(5) 黒鉛材料のBET法(窒素ガス吸着)による比表面積測定、及びラマン分光分析の結果が、高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待し得る所望の一定範囲内の数値を有しない黒鉛材料であるが、それらの材料を改めて2000°C以上3200°C以下の温度で再焼成処理することにより、焼成後の材料の持つ比表面積測定とラマン分光分析から得られる数値を所望の一定範囲に収めることができる黒鉛。

【0017】本発明においては、前述したように、負極中の鱗片状炭素性物質の配向を制御して、鱗片状炭素性物質のエッジ面を負極膜厚方向に向けるようにし、かつ負極の屈曲度を向上させるために、鱗片状炭素性物質のアスペクト比を所定の範囲をにすることが好ましい。このようなアスペクト比を持つ鱗片状炭素性物質は、例えば、アスペクト比の大きい鱗片状炭素性物質を球形化処理することにより得ることができる。球形化処理は、処理前の鱗片状炭素性物質の角を削り取ることによって行われる。角を削り取れば、鱗片状炭素性物質の形状がラグビーボール状に近づき、アスペクト比が小さくなる。さらに上記処理を進めれば、鱗片状炭素性物質の形状が球形に近づきアスペクト比をさらに小さくすることができます。

【0018】球形化処理は、通常、処理前の鱗片状炭素性物質を粉碎することによって行われる。粉碎は、物質へ加わる力の種類、処理形態により分類され、力の種類としては、たたき割る力(衝撃力)、押しつぶす力(圧縮力)、すりつぶす力(摩碎力)、削りとる力(剪断力)の4つに大別され、処理形態としては、粒子内部に亀裂を発生、伝播させていく体積粉碎と粒子表面を削り取っていく表面粉碎の二つに大別される。体積粉碎は、衝撃力、圧縮力、剪断力により進行し、表面粉碎は、摩碎力、剪断力により進行する。粉碎とは、これら被粉碎物に加えられる力の種類、処理形態が、様々な比率で組合せられた処理のことである。本発明の球形化処理は、摩碎力、剪断力を利用した表面粉碎を中心として行われることが好ましい。

【0019】鱗片状炭素性物質の角が取れて、粒子形状に丸みを導入するには、表面粉碎が行われることが重要であるが、この為には、処理を行う装置種類の選定とその装置の持つ粉碎能力の見極めが重要である。前者は、被粉碎物に与える粉碎力の種類により、装置種類を選び

出すことであり、後者は装置機種毎に存在する粉碎力の限界(粉碎限界)を利用することである。尚、粉碎限界とは、粒子径の領域のことを指し、体積粉碎が進行する粒子径としては、最下限界領域のことである。すなわち、粒子径が小さくなり、衝突確率が低下し、粒子の自重も小さくなるため、衝突しても大きな応力を発生せず、体積粉碎が進行しなくなる粒子径領域のことである。この領域では、体積粉碎に代わり、表面粉碎が行われるようになる。

- 10 【0020】表面粉碎を行うことができる装置種類としては、剪断力により粉碎が進行する装置が有効であることが、発明者らの検討で明らかとなっている。このような装置としては、例えば、ボールミルや振動ミル、媒体搅拌ミルなどの粉碎メディアを使用する装置を挙げることができる。これらの粉碎メディアが使用できる機種では、摩擦力と剪断力中心の粉碎を行われていると考えられ、角を取るような粉碎を行うことができる。湿式粉碎も乾式粉碎と同様に好ましい。具体的な装置名を一例として挙げるとすれば、中央化工機(株)社製の振動ミルやボールミル、岡田精工(株)社製のメカノミル、(株)栗本鉄工所社製の乾式・湿式両用の媒体搅拌ミルなどが挙げられる。また、例えば、回転する容器と容器内部に取り付けられたテーパーの間を処理物が通過することで、回転する容器とテーパーとの速度差に起因する圧縮力と剪断力が処理物に加えられるようになっている装置も、表面粉碎を進行させる装置として好ましい。これらの装置は、元来、2種以上の粉体を複合化し、粉体の表面改質を行うための装置であるが、剪断力が強く加わる装置であるために、粉体の充填性の向上、すなわち30 粒子に丸みを帯びさせることができるものと考えられる。具体的な装置名を一例として挙げるとすれば、(株)徳寿工作所社製のシータ・コンポーザ、ホソカワミクロン(株)社製のメカノフュージョンシステムなどが挙げられる。
- 40 【0021】鱗片状炭素性物質として、鱗片状の黒鉛等の黒鉛系炭素質物が用いられる場合、その表面の少なくとも一部をアモルファスな炭素質(特にコーカス)で被覆することが好ましい(以下、このような表面の少なくとも一部がアモルファスなコーカスで被覆された黒鉛系炭素質物を炭素被覆黒鉛系炭素質物と略称することがある)。炭素被覆黒鉛系炭素質物を負極に用いたリチウム2次電池は、被覆を行わない黒鉛系炭素質物を負極に用いたリチウム2次電池に比べ、レート特性とサイクル特性に優れる利点がある。この炭素被覆黒鉛系炭素質物は、黒鉛系炭素質物を炭素化可能な有機物で被覆し、その被覆体を焼成することで炭素化し、必要に応じて炭素化物を粉碎することにより生成し得るものであり、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な性質を有する。
- 50 【0022】この炭素被覆黒鉛系炭素質物は、通常以下の(a)から(c)特性を有する炭素質物の粒子であ

る。

(a) X線回折から求められる(002)面の面間隔 $d_{002}$ の値が、3.35 Å以上3.39 Å以下の値を持つこと。

(b) ラマンスペクトル分析から求められるR値が0.15以上1.0以下、さらに好ましくは0.2以上0.5以下であること、特に上記R値が被覆前の黒鉛系炭素質物のR値以上であること。(なお、R値とは、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1570~1620 cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの強度をIA、1350~1370 cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの強度をIBとしたとき、その比IB/IAを表す。以下、特記しない限りR値は同義を意味する。)

(c) 窒素ガス吸着によるBET法を用いて測定した比表面積が13 m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは10 m<sup>2</sup>/g以下、さらに好ましくは5 m<sup>2</sup>/g以下であり、また0.1 m<sup>2</sup>/g以上であること。

【0023】炭素被覆黒鉛系炭素質物の被膜を形成するために用いられる有機物としては、液相で炭素化が進行する有機物や固相で炭素化が進行する各種の有機物を例示できる。液相で炭素化が進行する有機物としては、軟ピッチから硬ピッチまでを含むコールタールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油の外、常圧残油、減圧残油等の直流通系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油等の石油系重質油が挙げられる。さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフェンなどの硫黄含有環状化合物、アダマンタンなどの脂環族炭化水素、ビフェニルやテルフェニルなどのポリフェニルなどが挙げられる。また、固相で炭素化が進行する有機物としては、セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルシリアルアルコール樹脂(フラン樹脂)、フェノール-ホルムアルdehyド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらの有機物は無論複数種を併用することができる。

【0024】炭素被覆黒鉛系炭素質物を得るには、液相で炭素化が進む有機物を用いるのが有利である。なお、被膜がコーチスであることは、例えば、(a) TEM写真により、又は(b) 被覆後のX線回折のピークから被覆前の黒鉛系炭素質物のX線回折ピークを差し引くことにより、又は(c) シモン試薬(クロム酸銀-硫酸)で黒鉛系炭素質物を溶解した後残った被膜を公知の方法(TEM、X線回折、ラマン分光分析等)で測定することにより、容易に確認することができる。

【0025】炭素被覆黒鉛系炭素質物は、上記の有機物及び黒鉛材料を混合し、通常700°C以上、好ましくは900°C以上、より好ましくは1000°C以上、特に好

ましくは1100°C以上、一方、通常2800°C以下、好ましくは1500°C以下で焼成することによって得ることができる。上記温度範囲は、炭素被覆黒鉛系炭素質物に所望する性能に応じて適宜選択すればよいが、焼成温度が低すぎると、前記有機物の焼成が不十分で炭素被覆黒鉛系炭素質物の導電性が不十分となる場合がある。一方、焼成温度が高すぎると炭素被覆黒鉛系炭素質物の表面処理効果が不十分となる場合がある。

【0026】炭素被覆黒鉛系炭素質物は、通常1~100 μm、さらには5~50 μmの平均粒径をもつ粒子を得られることがある。これらの粒子は必要に応じさらに粉碎処理に供することにより、所望する粒径を有する炭素被覆黒鉛系炭素質物を得ることができる。炭素被覆黒鉛系炭素質物の組成は、前記黒鉛系炭素質物と前記有機物との合計を100重量%とした場合に、有機物の割合を通常50重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは10重量%以下、特に好ましくは8重量%以下、一方、通常1重量%以上、好ましくは2重量%以上、より好ましくは5重量%以上とする。有機物の焼成物組成が多すぎると、低電位化、急速充放電特性の改善が少ない傾向にある。また、有機物の焼成物組成が多すぎると、更に性能を改善するために焼成後に実施することが好ましい酸またはアルカリによる処理の効果があまり顕著でない場合がある。一方、有機物の焼成物組成が少なすぎると所望の効果が得られない場合がある。なお、上記範囲は原料仕込み比ではなく、最終的生成物での組成である。そのため、仕込み時には、最終段階での組成比を考慮して原料の配合量を決定する必要がある。こうして調製した炭素被覆黒鉛系炭素質物を負極に用いたリチウムイオン2次電池は被覆しない黒鉛負極使用時に比べ、優れたレート特性とサイクル特性を示す。

【0027】鱗片状炭素性物質と共に負極中に含有される球状物質は、形状異方性をほとんど有さないものであり、そのアスペクト比(最長径と最短径との比)は、通常1.5以下、好ましくは1.45以下、より好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上である。尚、アスペクト比は1より小さくなることはない。また、球状粒子の最長径と最短径とはSEMにて測定することができる。アスペクト比が上記範囲内の球状物質を鱗片状炭素性物質とともに用いると、負極の屈曲度を小さくすることができるため、負極中でのリチウムイオンの吸蔵放出が効率よく行われるようになる。このような球状物質を構成する材料としては、例えば炭素性物質、アルミナ、酸化チタン、アクリル系樹脂等が挙げられ、好ましくは炭素性物質、特に黒鉛である。つまり、球状物質としては、好ましくは球状炭素性物質が用いられ、特に好ましくは球状の黒鉛が用いられる。炭素性物質は、それ自体にもリチウムがインターパーレートされるので活物質として機能し、その結果、電池容量をより向上させることができ

11

できる。ここで、球状の黒鉛の具体例としてはメソカーボンマイクロビーズ、グラッシャーカーボン等が挙げられ、好ましくはメソカーボンマイクロビーズである。

【0028】メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)は、ピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を高温で熱処理し黒鉛化して得ることができる球状粒子であり、これは石油学会誌第6巻第5号(1973年)に開示されている。さらに、MCMBは、その黒鉛化度が重要な因子であり、炭素の物性パラメータで表すと、0.02面の面間隔( $d_{001}$ )が3.35~3.42 Å、特に3.36~3.40 Åのものがよい。また、その BET法による比表面積は0.7~5  $\text{m}^2/\text{g}$  のものが好ましい。メソカーボンマイクロビーズは、例えば、コールタールやコールタールピッチ等の石炭系重質油を、300~500°C程度の低温で熱処理してメソフェーズ小球体を得、これをさらに2000~3000°C程度の高温で熱処理することによって得ることができる。

【0029】球状物質の平均粒径は、通常0.5  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以上であり、また通常30  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が小さすぎると塗膜強度を向上させる効果が小さく、大きすぎると膜厚が均一な塗膜を形成させることができ難いだけでなくこの場合も塗膜強度を向上させる効果が小さい傾向にある。

【0030】鱗片状炭素性物質の平均粒径に対する球状物質の平均粒径の比は、通常1未満とするが、その中でも、好ましくは2/3以下、さらに好ましくは2/5以下であり、また好ましくは1/5以上、さらに好ましくは1/4以上である。この比が小さすぎると塗膜強度や接着性の改善効果が小さくなる傾向にあり、また大きすぎると電池容量が低下する傾向にある。

【0031】鱗片状炭素性物質に対する球状物質の重量比は、通常100%以下、好ましくは70%以下、さらに好ましくは50%以下、最も好ましくは40%以下であり、通常1%以上、好ましくは5%以上、さらに好ましくは10%以上、最も好ましくは15%以上である。この重量比が小さすぎると塗膜強度や接着性を向上させる効果が小さくなる傾向にあり、また大きすぎると電池容量が低下する傾向にある。

【0032】負極は、通常、上記鱗片状炭素性物質と球状物質とを含む活物質層を集電体上に形成してなる。また、上記活物質層は、通常鱗片状炭素性物質と球状物質とバインダーとを含有しており、さらに鱗片状炭素性物質と球状物質とが互いに分散して存在してなる。このような負極は、鱗片状炭素性物質と球状物質とをバインダーとともに該バインダーを溶解しうる溶剤を用いて分散塗料化し、その塗料を集電体上に塗布、乾燥することにより製造することができる。

【0033】負極中の鱗片状炭素性物質の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好

12

ましくは50重量%以上であり、通常89.9重量%以下、好ましくは80重量%以下である。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。負極活物質層に使用するバインダーとしては、電解液等に対して安定である必要があり、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等の観点から各種の材料が使用される。具体的には、シリケート、ガラスのような無機化合物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系

10 ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルビリシン、ポリ-N-ビニルビロリドンなどのポリマー鎮中に環構造を有するポリマーが挙げられる。

【0034】他の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。

【0035】また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常10,000~3,000,000、好ましくは100,000~1,000,000程度である。低すぎると塗膜の強度が低下する傾向にある。一方高すぎると粘度が高くなり電極の形成が困難になることがある。好ましいバインダー樹脂としては、フッ素系樹脂、CN基含有ポリマーが挙げられ、より好ましくはポリフッ化ビニリデンである。

【0036】バインダーの使用量は、鱗片状炭素性物質100重量部に対して通常0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、また通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。バインダーの量が少なすぎると活物質層の強度が低下する傾向にあり、バインダーの量が多すぎると電池容量が低下する傾向にある。活物質層中には、必要に応じて、導電性材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有させててもよい。

【0037】活物質層を形成する際に使用する溶剤としては、例えばN-メチルビロリドンや、ジメチルホルムアミドを挙げることができ、好ましくはN-メチルビロリドンである。塗料中の溶剤濃度は、少なくとも10重量%より大きくするが、通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上で

50

ある。また、上限としては、通常90重量%以下、好ましくは80重量%以下である。溶剤濃度が低すぎると塗布が困難になることがあり、高すぎると塗布膜厚を上げることが困難になると共に塗料の安定性が悪化することがある。

【0038】分散塗料化には通常用いられる分散機が使用でき、プラネットリーミキサー、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などが使用できる。集電体上に塗料を塗布する塗布装置に関しては特に限定されず、スライドコーティングやエクストルージョン型のダイコーティング、リバースロール、グラビアコーティング、ナイフコーティング、キスコーティング、マイクログラビアコーティング、ロッドコーティング、ブレードコーティングなどが挙げられるが、ダイコーティングが好ましく、塗料粘度および塗布膜厚等を考慮するとエクストルージョン型のダイコーティングが最も好ましい。

【0039】上記塗料を集電体上に塗布した後、塗膜を例えば120°C程度の温度で10分間程度の時間乾燥させることによって活物質層が形成される。活物質層の厚さは、通常10μm以上、好ましくは20μm以上であり、通常200μm以下、好ましくは150μm以下である。薄すぎると電池の容量が小さくなりすぎることがある。一方、あまりに厚すぎるとレート特性が低下しきることがある。

【0040】負極に使用される集電体としては、電気化学的に溶出等の問題が生じず、電池の集電体として機能しうる各種のものを使用でき、通常は銅、ニッケル、ステンレス等の金属や合金が用いられる。好ましくは、銅を使用する。集電体の厚さは、通常0.1μm以上、好ましくは1μm以上であり、また通常100μm以下、好ましくは30μm以下、さらに好ましくは20μm以下である。薄すぎると機械的強度が弱くなる傾向になり、生産上問題になる。厚すぎると電池全体としての容量が低下する。二次電池の重量を低減させる、すなわち重量エネルギー密度を向上させるために、エキスバンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの基材を使用することもできる。この場合、その開口率を変更することで重量も自在に変更可能となる。また、このような穴あきタイプの基材の両面に接触層を形成した場合、この穴を通しての塗膜のリベット効果により塗膜の剥離がさらに起こりにくくなる傾向にあるが、開口率があまりに高くなつた場合には、塗膜と基材との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。また、活物質層との接着性を向上させるため、集電体の表面を予め粗面化処理することができる。表面の粗面化方法としては、プラスト処理や粗面ロールにより圧延するなどの方法、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリパフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。

【0041】集電体と活物質層との間にアンダーコートプライマー層を形成することもできる。プライマー層を設けることによって、集電体に対する負極の接着性を向上させることができ。その結果、電池内部抵抗の低減、充放電サイクル試験過程における集電体からの塗膜脱離による急速な容量低下を防ぐことができる。アンダーコートプライマー層は、例えば、導電性材料とバインダーと溶剤を含むアンダーコートプライマー材料塗料を集電体上に塗布した後、これを乾燥することによって形成することができる。アンダーコートプライマー層に使用する導電性材料としては、カーボンブラック、グラファイト等の炭素材料、金属粉体、導電性の有機共役系樹脂等を挙げることができる。アンダーコートプライマー層に使用するバインダーや溶剤は、前記電極材料の塗料に使用するバインダーや溶剤と同様のものを使用することができる。アンダーコートプライマー層の厚さは、通常0.05μm以上、好ましくは0.1μm以上であり、通常10μm以下、好ましくは1μm以下である。薄すぎると均一性が確保しにくくなり、あまりに厚すぎると電池の体積容量が低下しきることがある。

【0042】リチウム二次電池要素は、正極と負極と電解質を有する。リチウム二次電池に使用される電解質は、通常支持電解質であるリチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液を有する。非水系溶媒としては特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグライム類、マーブチルラクトン等のラクトン類、スルファン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。中でも、沸点が150°C以上、特に200°C以上の高沸点溶媒を使用するのが好ましい。このような高沸点溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、マーブチロラクトン等を挙げることができる。中でも高沸点溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、マーブチロラクトンを使用するのが好ましい。

【0043】以上の非水系溶媒は、複数種を併用することができる。前記高沸点溶媒を使用する場合、使用する非水系溶媒に対する前記高沸点溶媒の割合は、好ましくは60体積%以上、さらに好ましくは70体積%以上、さらに好ましくは80体積%以上、最も好ましくは90体積%以上とする。また、複数の溶媒を併用する場合の非水系溶媒全体としての沸点を200°C以上とするのが好ましい。高沸点溶媒を使用することによって、リチウム二次電池要素を形状可変性ケースに収納した場合においても、高温下等での電池の形状変化（変形）を抑制す

15

ることができる。なお、「沸点X°C以上」とは、圧力1 atmのとて室温からX°Cまで加熱しても蒸気圧が1 atmを越えないことを意味する。即ち、圧力1 atmのとて室温から200°Cまで加熱した場合、常に蒸気圧が1 atm以下であることを意味する。

【0044】なお、非水系溶媒は、粘度が1 mPa·s以上であることが好ましい。電解質に使用する支持電解質であるリチウム塩としては、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl<sub>4</sub>、LiHF<sub>6</sub>、LiSCN、LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>等を挙げることができる。これらのうちでは特にLiPF<sub>6</sub>及びLiClO<sub>4</sub>が好適である。これら支持電解質の電解液における含有量は、通常0.5~2.5 mol/lである。

【0045】電解質は、正極と負極との間に電解質層として存在するが、電解質層の電解質は、非流動性を有するものが好ましい。その結果、電池要素を形状可変性を有するケースに収納した場合においても、電解液の液漏れ等が有效地に防止できる。このような非流動性電解質としては、具体的には、完全固体型の電解質の外、ポリマーにより前記電解液を保持した、いわゆるポリマー電解質が挙げられる。ポリマー電解質は、通常上記非水電解液をポリマーによって保持することによってゲル状を呈する。ポリマーの電解液に対する濃度は、使用するポリマーの分子量にもよるが、通常0.1~30重量%である。濃度が低すぎるとゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流動、液漏れの問題が生じることがある。また濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じるとともに、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレート特性などの電池特性が低下する傾向にある。電解質を保持するポリマーとしては、アルキレンオキシドユニットを有するアルキレンオキシド系高分子や、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロビレン共重合体のようなフッ素系高分子等、上記機能を有する各種のポリマーを挙げることができる。

【0046】非流動性電解質を形成する方法としては、あらかじめポリマーを電解液に溶解させた電解質塗料として用いる方法、また電解液に重合性モノマーを含有させた電解質塗料を架橋反応させて非流動性電解質とする方法など必要に応じた材料・製法を採用し、電解質層を形成することができる。本発明における非流動性電解質の形成を、電解液に重合性モノマーを含有させた塗料を架橋反応させて非流動性電解質とする方法で行う場合には、紫外線硬化や熱硬化などの重合処理を施すことによって高分子を形成するモノマーを重合性モノマーとして電解液に添加することにより塗料を調製する。

【0047】重合性モノマーとしては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有するものが挙げられる。具体的には、

16

例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエレングリコールモノメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリジルアクリレート、アリルアクリレート等が挙げられる。

【0048】他の使用可能な具体例としては、アクリロニトリル、N-ビニルビロリドン、ジェチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリアルキレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコールジメタクリレート等が挙げられ、さらにトリメチロールプロパンアルコキシレートトリアクリレート、ベンタエリスリトールアルコキシレートトリアクリレートなどの3官能モノマー、ベンタエリスリトールアルコキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンアルコキシレートテトラアクリレートなどの4官能以上のモノマー等も使用できる。これらの中から反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。これらの中で特に好ましくはエチレノキシド基を複数含有するジアクリレート、トリアクリレートである。これらのモノマーを熱、紫外線、電子線等によって重合させることにより、電解質を非流動性電解質とすることができます。電解液中における重合性モノマーの含有量は特に制限されないが、好ましくは塗料中に1重量%以上含有することが好ましい。含有量が低いと高分子の形成効率が低下し、電解液を非流動化しにくくなる。他方、あまりに多すぎると未反応モノマーの残留や電解質塗料としての操作性が悪くなるので、通常30重量%以下とする。

【0049】非流動性電解質を、あらかじめポリマーを含有した電解質塗料を用いて生成する方法においては、ポリマーとして、高温で電解液に溶解し、常温でゲル状電解質を形成する高分子を使用するのが好ましい。この様な特性を持ち、電池材料として安定なものであればどのような高分子でも使用できるが、例えば、ポリビニルビリジン、ポリ-N-ビニルビロリドン等の環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等

のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハログン含有ポリマー等が挙げられる。これらの中、好ましくはポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレノキシド、あるいはそれらの変性体である。

【0050】また、上記のポリマー等の混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等であっても使用できる。後述するようにリチウム電池に使用される電解液、電解質が極性を有するものであるから、ポリマー（高分子）も有る程度の極性を有する方が好ましい。更に、これらのポリマーの重量平均分子量は、好ましくは10,000～5,000,000の範囲である。分子量が低いとゲルを形成しにくくなり、他方、あまり分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。

【0051】高温で電解液に溶解し、常温でゲル状電解質を形成するポリマーを使用した非流動化電解質の形成法では、ポリマーを電解液に加温して溶解する。加温温度としては50～200°C、好ましくは、100～160°Cである。あまりにも低温で溶解するようであると、非流動化電解質の安定性が低下する。溶解温度が高すぎると、電解液成分、ポリマー等の分解を引き起こすことがあり得る。非流動化の条件としては、ポリマー溶解電解液を室温で冷却することが好ましいが、強制冷却してもよい。

【0052】電解質中には、必要に応じて、電池の性能向上のために各種の添加剤を添加することができる。電解質層は、多孔質フィルムのような支持体を併用するのが好ましい。多孔質フィルムとしては、高分子樹脂からなるフィルムや、粉体とバインダーからなる薄膜が好ましく使用でき、より好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質膜である。

【0053】リチウム二次電池の正極に使用される活物質としては、リチウムと遷移金属との複合酸化物が挙げられ、具体的には、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNiCoO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。これら複合酸化物の遷移金属サイトの一部は他の元素で置換されていてもよい。遷移金属の一部を他の元素で置換することにより、結晶構造の安定性を向上させることができる。この際の該遷移金属サイトの一部を置換する他元素（以下、置換元素と表記する）としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Ga、更に好ましくはAlである。なお、遷移金属サイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。置換元素による置換割合は通常ベースとな

る遷移金属元素の2.5モル%以上、好ましくはベースとなる遷移金属元素の5モル%以上であり、通常ベースとなる遷移金属元素の30モル%以下、好ましくはベースとなる遷移金属元素の20モル%以下である。置換割合が少なすぎると結晶構造の安定化が十分困難な場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。リチウム遷移金属複合酸化物のうち、より好ましくはリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物であり、特に好ましくは $\text{LiCoO}_2$ である。正極活物質の粒径は、レート特性、サイクル特性等の電池特性が優れる点で通常1～30μm、好ましくは1～10μm程度である。正極は、通常正極活物質とバインダーとを有する活物質層を集電体上に形成してなる。正極に使用されるバインダーの種類や活物質層の形成方法は負極の場合と同様である。

【0054】正極、負極、及び電解質を有するリチウム二次電池要素はケースに収納される。リチウム二次電池要素としては、例えば、正極と負極とを電解質層を介して積層した積層体を巻回した形態、正極と負極と電解質層を介して平板状に積層した形態、又は前記平板状に積層したリチウム二次電池要素を複数個用意してさらに積層した形態を挙げることができる。

【0055】電池要素を収納するケースは、通常、金属缶や形状可変性を有するケースを挙げることができる。本発明の効果は、基本的には収納するケースに依存せず発揮されるが、本発明の効果が特に顕著に発揮されるのは、形状可変性ケースを用いた場合である。つまり、鱗片状炭素性物質を用いた活物質層は機械的強度が弱い。従って、強度の弱い形状可変性ケースを用いた場合に外力によって活物質層が破壊されやすい問題が顕著となり、球状物質を負極に含有させる本発明の効果が顕著となる。また、鱗片状炭素性物質を用いた活物質層は集電体との接着性も悪い。従って、電池要素を押さえつける力が弱い形状可変性ケースを用いた場合に活物質層が集電体から剥がれる問題が顕著となり、球状物質を負極に含有させる本発明の効果が顕著となる。電池要素は、好ましくは、形状可変性を有するケースに電池要素を密着して収納する。さらに好ましくは、減圧下で封入して、大気圧によって電池要素を押圧する。

【0056】形状可変性を有するケースを構成するケース部材としては、可撓性プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板、ガスバリア層の両面に樹脂層を設けてなるラミネートフィルム等が挙げられ、好ましくはガスバリア層の両面に樹脂層を設けてなるラミネートフィルムである。ラミネートフィルムのバリア層としては、金属層が好ましく用いられる。ラミネートフィルムとしては、通常、金属層と高分子フィルムのラミネート素材からなるフィルムが好適に使用できる。

【0057】ラミネートフィルムを使用する際の金属層

19

の材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、金等の金属単体やステンレスやハスティロイ等の合金、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の金属酸化物を使用することができる。好ましくは、軽量で加工性に優れるアルミニウムである。樹脂層に使用する樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱可塑性エラストマー類、熱硬化性樹脂、プラスチックアロイ等各種の合成樹脂を使うことができる。これらの樹脂にはフィラー等の充填材が混合されているものも含んでいる。具体的には、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、非晶性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタート、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂等耐薬品性や機械的強度に優れた樹脂が望ましい。樹脂層は、好ましくは金属層の両面に形成される。

【0058】形状可変性を有するケースの部材厚さは、通常 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $5\text{ mm}$ 以下、好ましくは $1\text{ mm}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\text{ mm}$ 以下、最も好ましくは $0.3\text{ mm}$ 以下とする。薄いほど電池がより小型・軽量化でき、また本発明の効果も大きいが、あまりに薄いと、十分な剛性の付与ができないくなったり密閉性が低下する可能性がある。

【0059】形状可変性を有するケースを用いた場合のリチウム二次電池要素の収納方法は任意であるが、好ましいのは、リチウム二次電池要素をケースに減圧封入することである。このような収納方法としては、例えば、フィルム状のケース部材の両端を貼り合わせて筒状とし、内部にリチウム二次電池要素を収納した後、減圧下で筒の上下をさらに貼り合わせる方法を例示することができる。また、2片のフィルム状のケース部材の間にリチウム二次電池要素を収納した後、減圧下で周縁部を貼り合わせる方法も採用することができる。

【0060】形状可変性を有するケースは、金属缶の様な重量、剛性がなく、柔軟性、屈曲性、可撓性等を有するため、電池を収納後、曲げたりできる自由性があるとともに軽量化が図れるという利点を持つ。むろん電池の機器への装着等の利便を図るため、ケースに電池を封入した後、必要ならば複数のケースを、剛性を持つ外装ケースに収納することも可能である。

【0061】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

【鱗片状炭素性物質の製造】内容積20リットルのステンレスタンク中で、ホソカワミクロン社製のメカノフェュージョンシステムによって球形化処理を行った天然黒鉛粉末（平均粒径 $2.2\sim2.3\text{ }\mu\text{m}$ 、BET法を用いて測定した比表面積 $4.7\text{ m}^2/\text{g}$ ） $3.0\text{ kg}$ を、ナフサ分解

20

時に得られるエチレンヘビーエンドタール（EHE：三菱化学（株）社製） $1.0\text{ kg}$ と混合した。得られたスラリー状の混合物を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて $700^\circ\text{C}$ に保ち、1時間熱処理することにより脱揮した。次に、 $1300^\circ\text{C}$ まで温度を上昇させ2時間保持し焼成した。焼成物を粉碎し、振動式篩いにより粒径を $2.0\sim2.5\text{ }\mu\text{m}$ に整え、鱗片状の炭素被覆黒鉛系炭素質物を得た。

【0062】得られた炭素被覆黒鉛系炭素質物のBET法で測定した比表面積は $3.1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、得られた炭素被覆黒鉛系炭素質物と被覆前の黒鉛系炭素物質に対し、波長 $5145\text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行いR値を求めたところ、炭素被覆黒鉛系炭素質物は $0.21$ 、被覆前の黒鉛系炭素物質は $0.11$ であった。

【0063】なお、ラマンスペクトル測定は、日本分光NR-1800を用い、波長 $5145\text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を $30\text{ mW}$ の強度で用いた。

【形状異方性の確認】粉末のSEM画像を1000倍にて撮影しランダムに100個の粒子を抽出して粒子の最長径と最短径をノギスで測定し最長径/最短径の平均を形状異方性として測定した。その結果、上記炭素被覆黒鉛系炭素質物の最長径/最短径比は $1.6$ であった。

【平均粒径の測定】平均粒径は粒子を水溶媒中に分散させホリバ製マイクロトラックを用いて測定した。その結果、上記炭素被覆黒鉛系炭素質物の平均粒径D50は $20.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【負極の製造】上記炭素被覆黒鉛系炭素質物100重量部に対して、球状物質としてメソカーボンマイクロビーズ（MCMB 6-28、大阪ガス化学社製；最長径/最短径=1.1、平均粒径D50=6.1 $\mu\text{m}$ ）20重量部、ポリフッ化ビニリデン（バインダー）10重量部、N-メチル-2-ビロリドン（溶剤）100重量部を調合し、混練機により2時間混練し負極用分散塗料とした。得られた負極用分散塗料を、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって乾燥後膜厚が $50\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗布し、 $120^\circ\text{C}$ にて10分間乾燥し、負活物質がバインダーによって集電体上に結着された膜を作成した。

【0064】ついで、ロールプレス（カレンダー）をもちいて、線圧 $100\text{ kg f/cm}$ の条件で圧密することによって負極とした。

【正極の製造】コバルト酸リチウム90重量部、アセチレンブラック5重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部及びN-メチル-2-ビロリドン80重量部を混練機により2時間混練して得た正極用分散塗料を、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム集電体に、エクストルージョン型のダイコーティングによって、乾燥後の膜厚が $60\text{ }\mu\text{m}$ となるよう塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された膜を作成した。ついで、ロールプレス

(カレンダー)をもちいて、線圧100kgf/cmの条件で圧密することによって正極とした。

[リチウム二次電池の製造] テトラエチレングルコールアクリレート14重量部、ポリエチレンオキシドトリアクリレート7重量部、LiPF<sub>6</sub>21重量部、重合開始剤1重量部、添加剤(酸無水物)14重量部、プロピレンカーボネート120重量部及びエチレンカーボネート120重量部を混合攪拌溶解し、電解質塗料とした。

【0065】上記の正極ならびに負極に上記電解質塗料を塗布し、別に電解質塗料に浸した電極よりやや面積の広いポリエチレン製多孔質フィルムを両極間に挟んで積層し、それを90°Cにて10分加熱することにより電解質を非流動化して、正極、負極及び非流動性電解質を有する平板状のリチウム二次電池要素を得た。得られた電池要素に電流を取り出すタブを接続した。アルミニウム層の両面に合成樹脂層を形成してなる、形状可変性を有する薄型ラミネートフィルムを2枚用意し、これらの間に前記電池要素を配置した状態でケース部材の周縁部を真空シールして平板状のリチウム二次電池とした。

#### 比較例1

球状物質を入れずにその分だけ鱗片状の炭素被覆黒鉛系炭素質物の使用量を増やしたこと以外は実施例1と同様\*

\*にしてリチウム二次電池を得た。

#### 試験例

実施例1及び比較例1で得た負極及びリチウム二次電池を下記のような方法で評価した。

【0066】まず、接着強度試験として、得られた負極に対して接着テープによる剥離試験を行なった。負極活性物質層が集電体から剥がれずに残った面積を測定し、全接着面積に対する割合(%)が65%以上の場合を○、65以下のものを×とした。次に、得られたリチウム二次電池に対してサイクル試験を行なった。得られた電池に対して、100サイクル充放電を行なった後の容量を測定し、1サイクル目の容量に対する比で表した。なお、この際、充電の際は、1Cにて4.2Vまで定電流充電を行なった後、C/25になるまで低電圧充電を行なった。放電の際は、1Cにて3.0Vまで定電流放電を行なった。

【0067】さらに、100サイクル後の電池を分解し、負極における活性物質層と集電体との接着性を目視観察した。結果を表-1に示す。

#### 【0068】

#### 【表1】

表-1

	剥離試験	サイクル特性	目視観察
実施例1	○	95%	剥離なし
比較例1	×	85%	一部剥離

【0069】表-1より、形状可変性を有するケースに電池要素を収納したリチウム二次電池においては、負極活性物質層と集電体の接着力が弱く、また充放電の繰り返しによって特性が低下したり、活性物質層が実際に集電体から剥がれる現象が起こりやすいのに対し、球状物質を添加することによってこれらの問題を大きく改善できることが分かる。

#### 【0070】

※【発明の効果】本発明によれば、鱗片状炭素性物質を有する負極を有するリチウム二次電池要素をケースに収納した場合に特有の問題である、負極活性物質層の強度不足及び接着力不足を有効に解消し、サイクル特性、レート特性、容量、安全性等優れた性能を有するリチウム二次電池及びこのようなりチウム二次電池を実現できるリチウム二次電池用負極を得ることができる。

※

#### フロントページの続き

F ターム(参考) 4G046 EA02 EA05 EB02 EC02 EC06  
 SH029 AJ05 AJ11 AK03 AL06 AL07  
 AL18 AM03 AM04 AM05 AM07  
 AM16 BJ04 BJ06 CJ05 CJ06  
 CJ08 CJ22 CJ28 DJ02 DJ16  
 DJ17 DJ18 EJ01 EJ12 HJ00  
 HJ01 HJ05 HJ07 HJ14  
 SH050 AA07 AA14 BA17 CA08 CA09  
 CB07 CB08 CB29 DA00 FA17  
 FA18 FA19 FA20 GA07 GA10  
 GA22 GA27 HA01 HA05 HA07  
 HA14